ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION DER PHENOLE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRANZ ACKERMANN

AUS KNUTWIL

FROBENIUS A. G. BASEL

SCHWEIZERISCHE GESELLSCHAFT FÜR GRAPHISCHE KUNST

1918

ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION DER PHENOLE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRANZ ACKERMANN

AUS KNUTWIL

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FROBENIUS A. G. BASEL

SCHWEIZERISCHE GESELLSCHAFT FÜR GRAPHISCHE KUNST

1918

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät, auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 15. März 1918.

Prof. Dr. A. L. Bernoulli
Dekan.

Herrn

PROFESSOR Dr. FRITZ FICHTER

in dankbarer Verehrung

gewidmet.

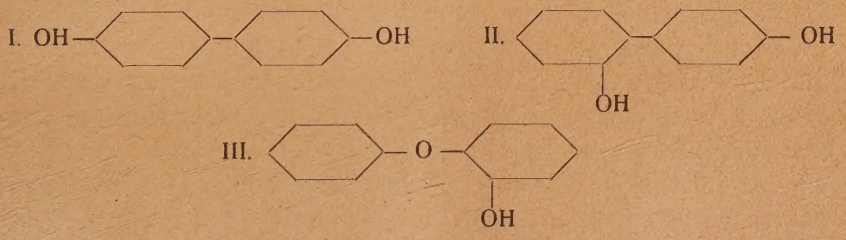
A. Einleitung.

Drechsel [1]) hat bei der Wechselstromelektrolyse des Phenols folgende Reaktionsprodukte nachgewiesen:

Brenzcatechin, Hydrochinon, p-p'-Diphenol, Cyclohexanon, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure. Als Hauptergebnis aller seiner Versuchsserien betrachtete er jedoch den Nachweis von Phenylschwefelsäure, die aber lediglich durch ihre Spaltprodukte beim Kochen mit Salzsäure erkannt wurde. Er glaubte ihre Entstehung im Organismus auf eine Wasserabspaltung zurückführen zu müssen, die durch einen Wechselstrom mit seinen rasch aufeinanderfolgenden negativen und positiven Stromstössen nachzuahmen wäre.

F. Fichter und *R. Stocker* [2]) zeigten, dass die *Drechsel*'schen Produkte nicht nur bei Anwendung von Wechselstrom entstehen, sondern sich auf die oxydierende Wirkung des Gleichstromes zurückführen lassen. Zudem suchten sie den Beweis zu erbringen, dass nicht Phenylschwefelsäure entsteht, sondern Hydrochinonschwefelsäure.

F. Fichter und *E. Brunner* [3]) isolierten bei der Gleichstromelektrolyse von Phenol ausser dem schon von *Drechsel* nachgewiesenen p-p'-Diphenol I, ein weiteres Diphenol, das o-p'-Diphenol II, und einen o-Oxy-Phenyläther III.



[1]) J. pr. Ch. **22**, 476; **29**, 229; **34**, 135; **38**, 65.
[2]) B. **47**, 2003 (1914).
[3]) Bl. Soc. chim. de France (4) **19**, 281 (1916).

Auch gelang es ihnen, das Brenzcatechin, das schon *Drechsel* und *Stocker* immer nur durch die empfindliche Eisenchloridreaktion nachgewiesen hatten, in Substanz zu fassen. — Aber neben den charakterisierbaren Diphenolen waren noch hochsiedende, ebenfalls phenolartige Körper entstanden, die weder destilliert noch kristallisiert werden konnten.

Zum Abschluss der bisherigen Untersuchungen waren noch folgende Aufgaben zu bearbeiten:

I. Wieviel Brenzcatechin bildet sich neben Hydrochinon bei der Phenolelektrolyse?

II. Wie verläuft die elektrochemische Bildung der Oxydations- und Abbau-Produkte des Phenols?

III. Welche Körper bilden den hochsiedenden Rückstand?

IV. Wie verläuft die elektrolytische Oxydation von Phenol unter anderen Bedingungen?

V. Wie verhalten sich Phenolhomologe bei der anodischen Polarisierung?

B. Hauptteil.

I. Bestimmung des Mengenverhältnisses Hydrochinon-Brenzcatechin.

Um dieses Thema anzupacken, wollte ich zuerst nach einem charakteristischen Oxydationsprodukt des Brenzcatechins suchen. Ich probierte die Bedingungen herauszufinden, unter welchen es am besten oxydiert wird, besonders unter Vermeidung der Humusbildung. Die elektrochemische Bilanzierung, d. h. der Vergleich des Stromverbrauchs, des unausgenützt entweichenden Sauerstoffs und der direkt nachgewiesenen Oxydationsprodukte, gestattete mir zu entscheiden, ob ausser den gasförmigen Oxydationsprodukten noch andere entstehen. Die Elektrolyse des Brenzcatechins in neutraler Lösung liefert starke Humusbildung; zudem bietet, bei Anwendung von Natriumsulfat oder Ammoniumsulfat, das Kation Schwierigkeiten, wenn man es vollständig aus dem Elektro-

lyten herausschaffen soll. Ich habe daher die Elektrolysen des Brenzcatechins später immer in schwefelsaurer Lösung vorgenommen, mit Ausnahme des ersten Grundversuches.

1. Elektrolytische Oxydation des Brenzcatechins.

$^1/_{20}$ Mol = 5,5 gr Brenzcatechin wurden in 60 cm^3 1-n. Ammoniumsulfatlösung gelöst.

Stromdichte an der Anode: 0,02 Amp./cm^2.

Stromstärke: 1,25 Ampère.

Die Strommenge, 13,4 Ampèrestunden, wurde gemessen mit dem Kupfercoulombmeter, und berechnet nach den hypothetischen Gleichungen:

$$C_6H_4(OH)_2 + 13\,O = 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$
$$C_6H_4(OH)_2 + 7\,O = 6\,CO + 3\,H_2O$$

wobei 2×110 gr Brenzcatechin $20\,O = 40$ Farad brauchen; somit 5,5 gr = $^1/_{20}$ Mol 1 Farad = 26,8 Ampèrestunden.

Es wurde jedoch nur die Hälfte der berechneten Strommenge angewandt, auf Grund folgender Ueberlegung:

Bei anodischer Oxydation ist die Isolierung von Zwischenprodukten nur möglich, wenn ein grosser Teil des Ausgangsmaterials vom Strome gar nicht angegriffen werden kann, wodurch, trotz der kräftig depolarisierenden Wirkung eventuell entstehender Zwischenprodukte, doch immer noch genügend Ausgangsmaterial vorhanden ist, um die Oxydation ganz auf sich zu lenken.

Nur so konnte *Brunner* seine Zwischenprodukte fassen, nur so gelang es *G. Oesterheld*[1]) den Verlauf der elektrochemischen Oxydation des Ammoniaks zu erkennen. Diese Methode ist besonders bei leicht oxydablen organischen Körpern sogar Bedingung, ansonst nur Kohlendioxyd und Wasser, eventuell Kohlenoxyd erhalten werden.

Ein Bleikolben von 9 cm Umfang bildete die Kathode, ein präpariertes Bleiblech, das in einem Abstande von $1^1/_2$ cm um die Kathode gelegt war, die Anode. Um dem Elektrolyten bessere Diffussionsgelegenheit zu geben, war die Anode durchlöchert. Als Elektrolysiergefäss diente ein Glaszylinder, der durch einen Gummi-

[1]) Z. anorg. Ch. **86**, 105.

stopfen luftdicht verschlossen werden konnte. Dieser enthielt drei Bohrungen, durch welche der Kontakt zur Anode und Kathode führte, und ein zweimal gebogenes Glasrohr, dessen eines Ende dicht unter der Mündung der Bohrung des Stopfens endigte. Das andere Ende tauchte in eine, mit Wasser gefüllte Schale. Ueber die Oeffnung könnte ein Gasauffangerohr gestülpt werden, welches das im Verlauf der Elektrolyse entweichende Gas aufzufangen gestattete, um es qualitativ und quantitativ zu analysieren. Von diesem wurden immer nach Ablauf von 50 Minuten Stromdurchgang, 100 cm^3 aufgefangen, wobei zur Kontrollierung der zugehörigen Strommenge ein besonderes Kupfercoulombmeter in den Stromkreis eingeschaltet wurde.

Bald nach Stromdurchgang wurde der klare, farblose Elektrolyt bräunlich, er färbte sich immer dunkler, bis er nach 40 Minuten schwarzbraun, undurchsichtig wurde. An der Anode bemerkte man nur sehr schwache Gasentwicklung, während an der Kathode eine ziemliche Menge Wasserstoff frei wurde. Unterbricht man nach dieser Zeit den Strom wenige Minuten und lüftet den Gummistopfen, so bemerkt man deutlichen Buttersäuregeruch.

a) Untersuchung des Gases.

Das Gasgemisch bestand aus:

Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Die alle 50 Minuten aufgenommenen 100 cm^3 Gas passierten zuerst ein Azotometer zur Kontrollierung des Volumens; dann der Reihe nach: die Kali-, Pyrogallol-, Kupferoxydammoniak-Pipette. Der Rest des Gases wurde in eine Explosionspipette mit dem entsprechenden Volumen Sauerstoff gemengt und durch einen Induktionsfunken entzündet, wobei vollständige Kontraktion eintrat. Es konnte sich daher nur um Wasserstoff handeln.

Tabelle 1 erlaubt den Verlauf der Elektrolyse in bestimmten Grenzen zu überblicken. Alle Zahlen sind auf 0° und 760 mm Druck reduziert. Mit Hilfe der Gasanalyse wurde die Stromausbeute für die gasförmigen Oxydationsprodukte berechnet. Die Stromausbeute für die wasserlöslichen Oxydationsprodukte habe ich unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Sauerstoffs aus der Differenz berechnen können.

Tabelle I.

Gasanalyse. 100 cm³ des stündlich aufgefangenen Gases enthalten:				Strommenge in Ampèreminuten	Durch den Strom entwickelter Sauerstoff theoretisch	Stromausbeute. Der während der Entwicklung von 100 cm³ Gas erzeugte Sauerstoff wurde verbraucht in Prozenten zu:		
CO_2	CO	O	H			CO_2 CO H_2O	wasserlöslichen Oxydationsprodukten (aus der Differenz berechnet)	zurückgewonnener Sauerstoff
17,6	1,1	0,4	80,9	12,47	43,37	45,14	53,94	0,92
18,13	1,17	--	80,7	12,35	42,97	46,96	53,04	—
19,02	1,29	0,6	79,1	12,31	42,81	49,49	49,11	1,40
19,29	1,39	0,4	78,9	12,25	42,62	50,55	48,52	0,93
19,91	1,7	1,3	77,1	12,05	41,93	53,44	43,46	3,10
19,96	1,8	1,0	77,2	11,96	41,62	54,10	43,50	2,40
20,80	1,9	1,1	76,2	12,24	42,56	55,16	42,26	2,58
19,41	1,4	4,4	74,8	12,33	42,88	50,66	39,08	10,26

Man sieht aus dieser Gasanalyse, dass auch die Kathode eine Rolle spielt, da nicht der gesamte, entwickelte Wasserstoff nachgewiesen werden konnte. Das arithmetische Mittel des frei entweichenden Wasserstoffs ergibt für die Gesamtdauer des Versuchs 5239 cm³ statt 5604 cm³, die durch den Strom entwickelt wurden. Davon ist freilich ein Teil zur Reduktion der später zu besprechenden, primär entstandenen Fumarsäure zu Bernsteinsäure verbraucht worden. In 13,4 Ampèrestunden entstanden 1,14 gr Bernsteinsäure, welche 1,12 gr primärer Fumarsäure entsprechen und zur Bildung rund 216 cm³ Wasserstoff verbrauchten. Es fehlen immer noch 149 cm³, die wohl das ebenfalls später zu erwähnende Cyclohexanol erforderte.

Das arithmetische Mittel der während 13,4 Ampèrestunden entstandenen Mengen Gases betrug:

1271 cm³ = 2,49 gr CO_2
94 cm³ = 0,12 gr CO.

Als Hauptergebnis folgt aus Tabelle 1, dass reichliche Mengen wasserlösliche Oxydationsprodukte entstanden sein müssen.

β) Aufarbeitung des Elektrolyten.

In der Lösung wurden durch sorgfältige Aufarbeitung gefunden:

1. 0,7 gr Baryumsalz, eines mit Wasserdampf flüchtigen Säuregemisches von typischem Buttersäuregeruch und reduzierenden Eigenschaften; die gewogene Menge enthält noch etwas Baryumkarbonat.

2. 0,1812 gr schwarzes Harz.

3. 1,8 gr Brenzcatechin.

Um die Schwierigkeiten der Aufarbeitung der Ammonsulfathaltigen Lösung zu umgehen, wurde in der Folge stets nur mit verd. Schwefelsäure als Elektrolyt gearbeitet; am Gesamtverlauf der Elektrolyse ändert sich dadurch nichts. Konzentration, Strom-Menge und -Dichte, sowie Apparatur waren dieselben, wie beim Versuch in neutraler Lösung. Der Unterschied während der Dauer des Stromdurchganges bestand einzig darin, dass die Humusbildung sich auf ein Minimum beschränkte.

Nachdem durch Destillation mit Wasserdampf die flüchtigen Säuren entfernt waren, wurde der Elektrolyt mit Aether extrahiert, um das Brenzcatechin so vollständig als möglich herauszuholen, dann sein Volumen aufs Zehnfache verdünnt und mit heisser Baryumhydroxydlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Dann wurde, ohne den ersten Niederschlag abzufiltrieren, mit Kohlendioxyd gefällt, und dadurch das überschüssige Baryumhydroxyd neutralisiert. Die Fällungen des Baryumsulfats und des Baryumkarbonats erfolgten in heisser Lösung, so dass man sofort abfiltrieren kann, ohne die Gefahr, dass der Niederschlag durchläuft. Dampft man das Filtrat zur Trockene, so erhält man einen braunen Rückstand, der in Wasser schwerlöslich ist, starke Baryumreaktion gab, und nach Fällen des Baryumions mit verdünnter Schwefelsäure, eine Säure hinterliess, die Lakmus rötete und deren Ammonsalz mit Eisenchlorid eine braunrote, amorphe Fällung gab. Diese Säure erwies sich als Bernsteinsäure vom Gewichte 1,14 gr.

Versuche zur Identifizierung der flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren.

Die mit Wasserdämpfen flüchtige, wie die nicht flüchtige Säure, waren stark verunreinigt durch das lästige Brenzcatechin. Ich war genötigt, zuerst eine Methode herauszufinden, um diesen Begleiter von den beiden Säuren zu trennen. Extrahieren mit

Aether oder Alkohol führte nicht zum Ziele, eine Fällung mit neutralem Bleiacetat ebenfalls nicht. (Erst später erkannte ich, dass zur quantitativen Abscheidung *basisches* Bleiacetat nötig ist.) Nimmt man die Baryumsalze der beiden Säuren wiederholt mit Wasser auf, und verdampft das Lösungsmittel immer wieder, bis das Brenzcatechin vollständig sich in eine schwarze, in Wasser nicht mehr lösliche, amorphe Masse verwandelt hat, so bekommt man reine Produkte. Diese Operation ist jedoch sehr zeitraubend und bietet zumal beim Baryumsalz der flüchtigen Säure Schwierigkeiten, infolge der leichten Zersetzlichkeit; man müsste schon alles Kohlendioxyd sorgfältig fernhalten. So kam ich auf den Ausweg, die Elektrolyse so lange fortzusetzen, bis kein Brenzcatechin mehr nachgewiesen werden konnte, was bei einer Stromdichte von 0,02 Amp./cm², 55 Ampèrestunden dauert. Der Elektrolyt wurde auf 600 cm² verdünnt und 500 cm³ davon abdestilliert. Dieses Destillat, mit Baryumhydroxyd behandelt, hinterliess ein rein weisses Produkt vom Gewichte 0,18 gr, aus dem mit der berechneten Menge Silbernitratlösung, das entsprechende Silbersalz als eine weisse, kristallinische Masse ausfiel. Es färbte sich schnell dunkel am Licht.

Analysen:

1. 0,1099 gr Substanz gaben: 0,0660 gr Ag.
2. 0,0779 gr Substanz gaben: 0,0470 gr Ag.

berechnet für CH_3-CH_2-CH_2-COO Ag: 55,3 % Ag.

gefunden:

1. 60,05 % Ag; 2. 60,30 % Ag.

Schluss: Das Silbersalz ist nicht einheitlich; aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Aequivalentgewicht des Anions zu 71,4; Formiat verlangt 45; Acetat 59; Propionat 73; Butyrat 87. Es handelt sich vermutlich um ein Gemisch von Butyrat und Formiat. Für Formiat spricht der Umstand, dass das Salz leicht schwarz wird, für Butyrat der Geruch nach Buttersäure beim Ansäuren.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Teil des Elektrolyten wurde in der vorher beschriebenen Art aufgearbeitet. Die daraus erhaltene, rein weisse aus Wasser kristallisierte Säure vom Sm. 184°,5 erwies sich durch die Analyse als *Bernsteinsäure*.

Analyse:

0,1189 gr Substanz gaben:

H_2O: 0,0552 gr	CO_2: 0,1775 gr
berechnet für $C_4H_6O_4$:	gefunden:
H: 5,12 %	H: 5,19 %
C: 40,66 %	C: 40,71 %

Bestimmung des Kohlendioxyds mit dem Liebig'schen Apparat.

Da bei der ersten Gasanalyse ein nicht zu vernachlässigender Teil von Kohlendioxyd vom Wasser gelöst wurde, so habe ich bei folgenden Versuchen nur das Kohlendioxyd aufgefangen, und zwar mit dem Liebig'schen Kaliapparat, ohne dass die Gase durch eine pneumatische Wanne streichen mussten. Konzentration: 5,5 gr Brenzcatechin in 60 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure. Elektroden und Stromdichte waren dieselben, wie im vorhergehenden Versuch. Die Apparatur erhielt insofern eine Aenderung, dass im Gummistopfen noch eine vierte Bohrung angebracht wurde, durch welche ein Glasrohr bis auf den Boden des elektrolytischen Apparates reichte. Dieses diente dazu, nach jeder Bestimmung einen kohlendioxydfreien Luftstrom durch das Elektrolysiergefäss zu saugen, um das Kohlendioxyd vollständig in den Kaliapparat zu bekommen.

Folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die Ausbeute an Kohlendioxyd unter Berücksichtigung der Variation der Strommenge.

Tabelle 2.

Strommenge in Ampèrestunden:	1	6	13,4
a) Ohne Diaphragma.			
Ausbeute an CO_2 in gr:	0,1566	1,3326	3,1961
Ausbeute an CO_2 pro Ampèrestunde:	—	0,2221	0,2385
b) Mit Diaphragma.			
Ausbeute an CO_2 in gr:	0,1712	1,4514	3,3234
Ausbeute an CO_2 pro Ampèrestunde:	—	0,2419	0,2480

Schlüsse aus Tabelle 2:

Die Menge von Kohlendioxyd ist grösser, als sich aus der ersten Gasanalyse berechnen lässt. Mit steigender Strommenge nimmt die Ausbeute an Kohlendioxyd zu pro Ampèrestunde, die Oxydation greift also immer weiter um sich. Mit Diaphragma ist die Kohlendioxydausbeute schon in der ersten Ampèrestunde höher (um 0,1712 — 0,1566 = 0,0146), in 6 Ampèrestunden wird der Vorsprung noch grösser (0,2419 — 0,2221 = 0,0198), bei der maximalen Strommenge geht er aber wieder zurück, (0,2480 — 0,2385 = 0,0095) und würde vermutlich bei noch längerer Dauer der Elektrolyse auf Null sinken.

Das lässt sich so deuten:

An der Anode entsteht ein Produkt, das weniger leicht oxydiert werden kann als Brenzcatechin; da es aber schliesslich doch zu denselben Endstufen oxydiert wird, ist nach genügend langer Dauer der Elektrolyse der Unterschied in der Kohlendioxydausbeute wieder geringer.

Elektrochemische Bilanzierung der Brenzcatechinelektrolyse.

Auf Grund vorhergehender quantitativer Untersuchung ist es nun möglich, die Stromausbeute zu bestimmen. Während 13,4 Ampèrestunden werden durch den Strom 2802 cm³ Sauerstoff entwickelt.

Davon wurde verbraucht, nach den am Anfange aufgestellten Gleichungen:

Zur Oxydation zu	CO_2 :	1627 cm³ =	58,1 %
„ „ „	$^1/_{13}H_2O$:	125 cm³ =	4,4 %
„ „ „	CO :	47 cm³ =	1,6 %
„ „ „	$^1/_7H_2O$:	7 cm³ =	0,3 %
Gesamtsauerstoffverbrauch zu gasförmigen Produkten somit . .		1806 cm³ =	64,4 %

Durch die Gasanalyse wurden nur 1431 cm³ Sauerstoff nachgewiesen, die zu gasförmigen Oxydationsprodukten verbraucht wurden, infolge der Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser.

Der zurückgewonnene Sauerstoff berechnet sich laut Gasanalyse zu 2,9 %, woraus der Sauerstoffverbrauch zu wasserlöslichen Produkten aus der Differenz 32,7 % ergibt.

Versuche über den Einfluss der Strommenge, der Konzentration des Ausgangsmaterials und der Schwefelsäure auf die Ausbeute an flüchtigen Säuren bei der Brenzcatechinelektrolyse.

Alle Versuche wurden ausgeführt mit 60 cm^3 Elektrolyt, welcher nach Beendigung des Stromdurchganges mit Wasser auf 600 cm^3 verdünnt wurde. $^5/_6$ davon wurden abdestilliert, und dann der Gehalt an flüchtigen Säuren vergleichsweise bestimmt, und zwar titrimetrisch mit 0,032-n. Barytlösung. Als Elektroden dienten die im vorhergehenden Versuche genannten Bleiblech und Bleikolben.

Tabelle 3. Variation der Strommenge.

Konzentration: 0,833 Mol Brenzcatechin auf 1 Liter 0,5-n. H_2SO_4.

Anodenstromdichte: 0,02 Amp./cm^2.

Strommenge in Ampèrestunden	3,35	6,7	10,05	12,0	13,4	20,1	26,8	56,0
Verbrauch von $^1/_{10}$-n. Lauge in cm^3 zur Neutralisation . . .	2,83	4,08	4,37	4,68	5,03	5,01	5,02	3,92

Tabelle 4. Variation der Konzentration von Brenzcatechin.

Strommenge konstant 13,4 Ampèrestunden.

Stromdichte: 0,02 Amp./cm^2.

Konzentration in Mol Brenzcatechin auf 1 Liter 0,5 n H_2SO_4	0,833	1,666	2,5 (teilweise Emulsion.)
Verbrauch von $^1/_{10}$-n. Lauge in cm^3 zur Neutralisation	5,03	7,26	7,69

Schlüsse aus Tabelle 3 und 4:

Die flüchtigen Säuren entstehen in der ersten Hälfte der Elektrolyse und vermehren sich dann nicht mehr; dauert die Elektrolyse zu lange, so nimmt im Gegenteil die Menge der flüchtigen Säure wieder ab. Die Ausbeute steigt mit der Konzentration des Brenzcatechins. — Alle diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Hypothese, das Brenzcatechin werde zuerst

reduziert, und dann das Reduktionsprodukt zu Buttersäure oxydiert. Je konzentrierter die Brenzcatechinlösung, umso leichter verläuft die Reduktion.

Tabelle 5. Variation der Konzentration der Schwefelsäure.

Strommenge konstant 13,4 Ampèrestunden.
Stromdichte: 0,02 Amp./cm².
Konzentration: 0,833 Mol Brenzcatechin auf 1 Liter Elektrolyt.

Normalität der H_2SO_4	0,5	1,0	2,0
Verbrauch von $^1/_{10}$-n. Lauge zur Neutralisation	5,03	5,01	5,04

Schluss: Die Ausbeute an flüchtigen Säuren ist unabhängig von der Konzentration der Schwefelsäure.

2. Elektrolytische Oxydation von Hydrochinon.

Bei der Brenzcatechinelektrolyse habe ich als nichtflüchtiges Oxydationsprodukt Bernsteinsäure, als flüchtiges, Säuren vom Geruche der Buttersäure isoliert. Nun hat schon *Drechsel* bei seinen Versuchen mit Phenol, Bernsteinsäure nachgewiesen, und Buttersäure vermutet. Es frägt sich nun:

1. Gibt Hydrochinon auch flüchtige Säuren vom Geruche der Buttersäure?

2. Gibt Hydrochinon Bernsteinsäure? *R. Kempf*[1]) hat bei der elektrochemischen Oxydation von Benzochinon *mit* Diaphragma Maleinsäure, *ohne* Diaphragma Bernsteinsäure gefunden.

$^1/_{20}$ Mol = 5,5 gr Hydrochinon wurden in 120 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure gelöst und der Elektrolyse unterworfen. Strom-Stärke 1,5 Ampère, -Dichte 0,02 Amp./cm², -Menge berechnet sich nach den Gleichungen:

$$C_6H_4(OH)_2 + 13\,O = 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$
$$C_6H_4(OH)_2 + 7\,O = 6\,CO + 3\,H_2O$$

zu 26,8 Ampèrestunden. Die Apparatur musste insofern eine Aenderung gegenüber der Brenzcatechinelektrolyse erleiden, weil

[1]) J. pr. Ch. [2] **83**, 329 (1911).

das sofort auftretende grüne Chinhydron sehr schwer löslich ist und so sich zwischen Glaswand und Elektroden festsetzt. Als Anode diente ein Bleigefäss von 7 cm^2 Durchmesser und 13 cm^2 Höhe; als Kathode ein Bleikolben von 6 cm^2 Umfang, der zugleich als Rührer ausgebildet war. Das Rühren ist sehr notwendig, damit die Lösung immer gesättigt ist an Chinhydron, denn nur so gelingt es, dasselbe zum Verschwinden zu bringen. Infolge der geringen Depolarisationsfähigkeit dieses primär entstehenden Produktes war ich genötigt, viel mehr Strom durchzusenden, als sich berechnen liess. Ich habe so 90 Ampèrestunden angewandt, um alles Chinhydron zu oxydieren. Nach dieser Zeit wurde der Elektrolyt filtriert zur Entfernung des reichlich entstandenen Bleisulfats, das klare, farblose Filtrat auf 600 cm^3 verdünnt und 500 cm^3 davon abdestilliert. Das Destillat roch nach Chinon und verbrauchte zur Neutralisation 17,25 cm^3 $^1/_{10}$-n. Lauge. Da das Chinon bei Gegenwart von Alkali nicht definierte, humusartige Körper bildet, die ihrerseits Alkali adsorbieren, wurde in einem besondern Versuch die zuerst abdestillierten 500 cm^3 mit Stannochlorid kräftig geschüttelt, um alles Chinon in Hydrochinon zu verwandeln, und dann nochmals destilliert, wobei die übergehenden Säuren nur noch 2,26 cm^3 $^1/_{10}$-n. Lauge verbrauchten. Diese röteten Lakmus, und hatten reduzierende Eigenschaften, besassen jedoch nicht den geringsten Geruch nach Buttersäure.

Aus dem mit Wasserdämpfen nichtflüchtigen Teil des Elektrolyten, wurde nach mühsamem Herausschaffen des unveränderten Hydrochinons mit Hilfe von Eisessig *Bernsteinsäure* vom Sm. 185° gewonnen. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure blieb konstant. — Ich hatte also wohl ein charakteristisches Oxydationsprodukt des Brenzcatechins gefunden, die flüchtigen, nach Buttersäure riechenden Säuren; doch waren sie nicht einheitlich und ihre Menge steht in keinem einfachen, sicheren Verhältnis zum angewandten Brenzcatechin.

3. Elektrolytische Oxydation von Phenol.

Eine analoge Elektrolyse des Phenols mit $^1/_{20}$ Mol = 4,7 gr in 60 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure lieferte nach 72,5 Ampèrestunden (es wurde so lange elektrolysiert, bis weder Phenol, noch Brenzcatechin nachgewiesen werden konnten) in 500 cm^3 Destillat

1,156 cm^3 $^1/_{10}$-n. Säure und man konnte zudem schwachen Buttersäuregeruch erkennen.

Da nun Hydrochinon, wie Benzcatechin, jedes für sich mehr flüchtige Säuren liefert als Phenol, — Brenzcatechin nach 56 Ampèrestunden d. h. bis alles Ausgangsmaterial verschwunden war, 3,932 cm^3 $^1/_{10}$-n. Säure, Hydrochinon nach 90 Ampèrestunden, d. h. bis alles Chinhydron durch den Strom oxydiert war, 2,262 cm^3 $^1/_{10}$-n. Säure; Phenol 1,156 cm^3 $^1/_{10}$-n. Säure —, so kann man aus diesen Bestimmungen keinen sicheren Schluss ziehen auf das Verhältnis Brenzcatechin-Hydrochinon. Wenn man annimmt, dass alle flüchtigen Säuren aus Phenol von Brenzcatechin stammen, (weil Hydrochinon-Chinon kaum weiter oxydiert wird, so lange Phenol vorhanden ist), so würden die erhaltenen 1,156 cm^3 $^1/_{10}$-n. Säure aus Phenol nach dem Ansatz:

$$1{,}156 : x = 3{,}932 : 4{,}7$$

1,38 gr Brenzcatechin entsprechen, also ziemlich genau einem Drittel der Menge (5,5 gr), die sich im Maximum aus 4,7 gr Phenol hätte bilden können.

4. Bestimmungen von Kohlendioxyd bei Phenol, Hydrochinon und Brenzcatechin.

Da die Bestimmung der flüchtigen Säuren nicht sicher zum Ziele führte, versuchte ich aus der Messung des entwickelten Kohlendioxyds etwas über das Verhältnis der Oxydationsprodukte zu erfahren. Die Kohlendioxydbestimmungen wurden ausgeführt mit dem Liebig'schen Kaliapparat. Die Anordnung war identisch mit den analogen Kohlendioxydbestimmungen beim Brenzcatechin. Stromdichte: 0,02 Amp./cm^2. Konzentration: 1,5 gr Ausgangsmaterial auf 30 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure. Die Strommenge betrug beim Phenol 10, bei Hydrochinon und Brenzcatechin je 5 Ampèrestunden, und wurde gemessen mit dem Kupfercoulombmeter.

Folgende Zusammenstellung gestattet einen Ueberblick:

Elekrolysiertes Ausgangsmaterial:	Phenol	Hydrochinon	Brenzcatechin
Ausbeute an CO_2 in gr	1,1141	0,1193	1,0435

Die Summe der Kohlendioxydausbeuten von Brenzcatechin und Hydrochinon (1,1628 gr) ist ziemlich genau gleich der Kohlendioxydausbeute aus Phenol. Man kann aus diesen Zahlen den Schluss ziehen, dass bei der Phenolelektrolyse ungefähr gleich viel Brenzcatechin entsteht wie Hydrochinon.

5. Potentialmessungen.

Ein prinzipiell ganz anderer Weg zur Bestimmung des Verhältnisses von Brenzcatechin und Hydrochinon bietet sich in den Potentialmessungen. Die Potentiale wurden bestimmt nach dem Kompensationsverfahren. Als Kompensationsspannung benutzte ich einen Bleiakkumulator, dessen elektromotorische Kraft vor jeder Messung mittelst eines Normalcadmiumelementes geeicht wurde. An Stelle des gebräuchlichen Gefälldrahtes diente der Dekadenwiderstand von *Ostwald,* und als Nullinstrument ein empfindliches Galvanometer. Als Vergleichselektrode war in den Stromkreis eine Normalkalomelelektrode eingeschaltet. Um Heberwirkung, oder Diffusion zwischen dem zu prüfenden Elektrolyt und der Kalomelelektrode zu verhindern, wurde ein Zwischengefäss, gefüllt mit 1-n. Kaliumchloridlösung angewandt, das durch zwei Heber mit den andern verbunden war. Mittelst einer Wippe konnte das Normalcadmiumelement jederzeit in den Stromkreis eingeschalten werden zur Kontrolle der Konstanz des Bleiakkumulators.

Alle Messungen sind bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode als theoretischen Nullwert, d. h. auf die Normalkalomelelektrode $= + 0{,}285$ als praktischen Vergleichswert.

Folgende Tabellen gestatten einen Ueberblick der Verhältnisse: Es bedeuten; EMK die gesamte, durch Kompensation gefundene elektromotorische Kraft der untersuchten Kette, ε_h der Potentialsprung Elektrode/Elektrolyt. Das Vorzeichen bezieht sich auf die Elektrode.

a) Ruhepotentiale.

Tabelle 6. In saurer Lösung.

In der Kette: $\overset{+}{Pt}/H_2SO_4/KCl/Hg_2Cl_2/\overset{-}{Hg}$
(2-n. bzw. 1-n.)

ist EMK $= + 0{,}286$; $\varepsilon_h = + 0{,}571$
$t = 18^0$; graues Platin.

Bei Zusatz von Brenzcatechin oder Hydrochinon ändert sich das Potential wie folgt:

Brenzcatechin		Konz. in Mol/Liter	Hydrochinon	
EMK	ε^h		EMK	ε^h
+ 0,277	+ 0,562	0,0015	+ 0,270	+ 0,555
0,272	0,558	0,003	0,266	0,551
0,269	0,554	0,006	0,265	0,550
0,266	0,551	0,0125	0,263	0,548
0,263	0,548	0,025	0,260	0,545
0,259	0,545	0,05	0,259	0,544
0,256	0,541	0,1	0,257	0,542
0,253	0,538	0,2	0,256	0,541
0,249	0,534	0,4	0,254	0,539

Tabelle 7. In neutraler Lösung.

In der Kette: $\overset{+}{Pt}/KCl/Hg_2Cl_2/\overset{-}{Hg}$ (1-n.)

ist EMK $= +0{,}013$; $\varepsilon^h = +0{,}298$

$t = 18°$; graues Platin.

Bei Zusatz von Brenzcatechin, Phenol oder Hydrochinon, ändert sich das Potential wie folgt:

Konz. in Mol/Liter	Brenzcatechin		Phenol		Hydrochinon	
	EMK	ε^h	EMK	ε^h	EMK	ε^h
0,0015	—0,034	+0,251	+0,013	+0,298	—0,004	+0,281
0,003	—0,044	+0,241	+0,013	+0,298	—0,006	+0,279
0,006	—0,051	+0,234	+0,012	+0,297	—0,009	+0,276
0,0125	—0,053	+0,232	+0,012	+0,297	—0,013	+0,272
0,025	—0,055	+0,230	+0,010	+0,295	—0,017	+0,268
0,05	—0,059	+0,226	+0,008	+0,293	—0,021	+0,264
0,1	—0,068	+0,217	+0,006	+0,291	—0,025	+0,260
0,2	—0,068	+0,217	+0,005	+0,290	—0,027	+0,258
0,4	—0,068	+0,217	+0,004	+0,289	—0,034	+0,251

Schlüsse aus Tabelle 6 und 7.

In saurer Lösung ist bei niederer Konzentration, bis 0,025 Mol pro Liter, Hydrochinon das wirksamere Depolarisationsmittel; bei 0,05 Mol pro Liter wird es von Brenzcatechin gerade, bei 0,1 Mol pro Liter deutlich überholt. Man wird also nie eine höhere Konzentration an Brenzcatechin als 0,05 Mol im Liter erzielen können, wohl aber an Hydrochinon.

In neutraler Lösung ist hingegen Benzcatechin unter allen Umständen ein viel besserer Depolarisator als Hydrochinon. Es wird demnach in neutraler Lösung noch *weniger gelingen,* Brenzcatechin neben Hydrochinon als Oxydationsprodukt des Phenols zu isolieren; denn auch bei der niedrigsten Konzentration wird Brenzcatechin noch ebenso stark depolarisieren wie Hydrochinon bei der höchsten. Beide Dioxybenzole wirken in neutraler Lösung viel kräftiger depolarisierend, d. h. sie sind bessere Reduktionsmittel als in saurer Lösung. Die Reduktionskraft ist noch viel grösser bei Zusatz von 1 Tropfen 2-n. Kalilauge zu den neutralen Lösungen, wobei der Potentialsprung Pt/Elektrolyt sank: bei Brenzcatechin von + 0,217 auf + 0,015; bei Hydrochinon von + 0,251 auf + 0,105. Man sieht daraus, dass die reduzierende Wirkung von Brenzcatechin und Hydrochinon von saurer — über die neutrale — zur alkalischen Lösung stets zunimmt. — Phenol ist in saurer Lösung nicht elektromotorisch wirksam; in neutraler Lösung nur wenig. Setzt man der neutralen Lösung einen Tropfen 2-n. Kalilauge zu, so sinkt das Potential von + 0,289 auf + 0,252, wo es erst die Reduktionskraft besitzt, wie Hydrochinon in neutraler Lösung.

b) Arbeitspotentiale.

Um einigermassen richtige Werte zu bekommen, habe ich die Messungen auf folgende Art ausgeführt:

Zuerst wurde die EMK der 2-n. Schwefelsäure als Elektrolyt bestimmt und so lange gewartet, bis dieselbe konstant blieb. (Polarisationstrom.) Sobald dieser Zustand erreicht war, habe ich fein gepulvertes Material zugegeben, kräftig gerührt bis sich alles gelöst hatte, was bald geschah wegen der leichten Löslichkeit der Phenole und der kleinen Teilchen, und dann möglichst *rasch* die Messung ausgeführt. Wartet man, so bekommt man nicht das

den Materialien eigene Potential, sondern viel höhere Werte. Im Laufe der Elektrolyse überziehen sich nämlich die Elektroden bei Brenzcatechin oder Phenol als Elektrolyt, mit einer Haut, die für den Strom einen Widerstand bildet, wodurch der Anstieg des Potentials leicht erklärt wird. Bei Hydrochinon als Elektrolyt bildet sich aus dem primär entstehenden Chinon und dem Hydrochinon das grüne Chinhydron, das auf der Anode auskristallisiert und sich strahlenartig in die Flüssigkeit ausbreitet. Doch wird hier der Fehler nicht so gross, wie bei den anderen Phenolen, weil zwischen den Chinhydronkristallen immer noch kleine Oeffnungen bestehen, die dem Elektrolyten Gelegenheit geben zur direkten Benetzung der Anodenoberfläche. Dass dem so ist, erklärt der experimentielle Befund, wonach bei Anwendung von Brenzcatechin oder Phenol, das Potential in kurzer Zeit über dasjenige der Schwefelsäure steigt, während bei Hydrochinon diese Werte noch lange nicht erreicht werden. Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Versuchsserie.

Tabelle 8. Einfluss der Zeit.

In der Kette: $\overset{+}{Pt}/H_2SO_4/KCl_2/Hg_2Cl_2/\overset{-}{Hg}$ (1-n. 1-n.)

wurde bei einer Stromdichte von 0,005 Amp./cm² an der Platinanode gefunden:

EMK = + 1,80 ε^h + 2,08

Konzentration: 0,2 Mol pro Liter 1-n. H_2SO_4 t = 17°. Bei Zusatz von Brenzcatechin, Hydrochinon oder Phenol ändert sich das Potential als Funktion der Zeit wie folgt:

Zeit in Minuten nach Zugabe der Materialien	Brenzcatechin		Hydrochinon		Phenol	
	EMK	ε^h	EMK	ε^h	EMK	ε^h
0	+0,44	+0,72	+0,67	+0,95	+1,20	+1,48
0,5	1,71	1,99	1,62	1,90	1,80	2,08
10	1,83	2,11	1,66	1,94	1,90	2,18
20	1,87	2,15	1,69	1,97	1,95	2,23
60	1,90	2,18	1,70	1,99	1,80	2,08
120	1,93	2,21	1,72	2,00	1,80	2,08
180	1,95	2,23	1,78	2,06	1,93	2,21

Tabelle 9. Variation der Stromdichte.

PbO_2-anode. Konzentration: 0,2 Mol pro Liter 1-n. H_2SO_4. t = 18°. Das Potential wurde möglichst rasch genommen nach Zugabe der Materialien.

Stromdichte in Amp./cm²	1-n. H_2SO_4		Brenzcatechin in verdünnter H_2SO_4		Hydrochinon in verdünnter H_2SO_4		Phenol in verdünnter H_2SO_4	
	EMK	ε^h	EMK	ε^h	EMK	ε^h	EMK	ε^h
0,005	1,76	+2,04	0,92	+1,20	1,08	+1,36	1,34	+1,62
0,01	1,79	2,06	0,97	1,25	1,11	1,39	1,37	1,65
0,02	1,81	2,09	0,99	1,27	1,14	1,42	1,41	1,69
0,03	1,82	2,10	1,03	1,31	1,15	1,43	1,42	1,70
0,04	1,84	2,12	1,05	1,33	1,18	1,46	1,44	1,72
0,05	1,87	2,15	1,08	1,36	1,19	1,47	1,45	1,73

Theoretische Schlüsse aus Tabelle 8 und 9.

Aus allen diesen Messungen geht schlagend hervor, dass Brenzcatechin unter allen Umständen der wirksamere Depolarisator ist als Hydrochinon, und dass beide Dioxybenzole leichter angegriffen werden als das Phenol.

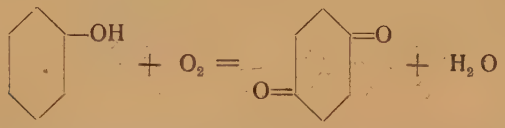
6. Quantitative Bestimmung von Hydrochinon, Kohlendioxyd und Diphenolen bei der Phenolelektrolyse.

Da durch die bisher beschriebenen Bestimmungen das Verhältnis Brenzcatechin-Hydrochinon nur auf indirektem Wege bestimmt wurde, versuchte ich, noch eine direkte Messung auszuführen, indem ich die maximale Hydrochinonausbeute bestimmte, zugleich aber auch das Kohlendioxyd und die entstehenden Diphenole. Auf eine Isolierung des Brenzcatechins muss man ja auf Grund der Potentialmessungen verzichten. Ich variierte dabei die Stromdichte. Die Apparatur war dieselbe wie bei den direkten Kohlendioxydbestimmungen aus Brenzcatechin. Nach Schluss der Elektrolyse, d. h. nachdem alles Gas durch einen kohlendioxydfreien Luftstrom aus dem Elektrolysiergefäss in den Kaliapparat verdrängt war, wurden Lösung und Harz durch Filtration getrennt, das Harz mit Alkohol gelöst, um eventuell beigeselltes Bleisulfat oder Bleidioxyd zu entfernen, der Alkohol verjagt und der Rückstand gewogen. Das Filtrat wurde mit Schwefeldioxyd behandelt, zur vollständigen Ueberführung gelösten Chinons in Hydrochinon,

und mit Wasserdampf das unangegriffene Phenol entfernt. Aus dem Rückstand wurden Hydrochinon und Brenzcatechin mit Aether extrahiert, die unbedeutende Menge Brenzcatechin durch Fällung mit Bleiacetat entfernt, und das Hydrochinon gewogen.

Tabelle 10. Variation der Stromdichte.

Konzentration: 1,5 gr Phenol auf 30 cm³ 2-n. Schwefelsäure. Strommenge 1,7 Ampèrestunden, entsprechend der Gleichung:



Dividiert man in folgender Tabelle alle Ausbeutezahlen durch die gesamte verbrauchte Sauerstoffmenge, so bekommt man eine Zahlenreihe „c", welche erst das Verhältnis der Produkte innerhalb des Rahmens des tatsächlich nachgewiesenen Sauerstoffverbrauchs darstellt.

Stromdichte in Amp. / cm²	0,02	0,01	0,005	0,0025	0,00125
a) Materialausbeute in gr					
An Hydrochinon	0,28	0,31	0,33	0,40	0,34
„ CO_2	0,1546	0,1494	0,1325	0,1271	0,0985
„ Diphenolen (Harz)	0,29	0,33	0,44	0,30	0,22
b) Stromausbeute in %					
An Hydrochinon (als Chinon berechnet)	16,0	18,1	19,2	23,3	19,8
„ CO_2	25,8	24,9	22,1	21,2	16,4
„ Diphenolen (Harz)	4,7	5,6	7,6	5,1	3,7
c) Stromausbeute, bezogen auf den nachgewiesenen Sauerstoff in %					
An Hydrochinon	34,2	37,2	39,2	46,9	49,6
„ CO_2 (entsprechend Brenzcatechin	55,2	51,2	45,2	42,7	41,1
„ Diphenolen (Harz)	10,5	11,5	15,5	10,3	9,2

Schlüsse aus Tabelle 10.

Je niedriger die Stromdichte, desto günstiger ist die Ausbeute an unzerstörtem Hydrochinon. Steigt die Stromdichte, so

wird auch Hydrochinon wieder zerstört und infolgedessen wächst die Ausbeute an Kohlendioxyd. Nur bei der niedrigsten Stromdichte ist es vielleicht erlaubt, die Kohlendioxydausbeute gleich der Brenzcatechinausbeute zu setzen. Da nun auch unzerstörtes Brenzcatechin vorhanden ist, sowie dessen Abbauprodukte (Bernsteinsäure, Buttersäure etc.), so darf man vielleicht annehmen, dass sich die beiden Isomeren etwa im Verhältnis 1 Hydrochinon auf 1 Brenzcatechin (Tabelle 10c) bilden.

Bei der Diphenolausbeute muss man berücksichtigen, dass die Zusammensetzung des Harzes wechseln kann, dass z. B. der o-Oxyphenyläther, der nur Brenzcatechin entspricht, beim Maximum der Ausbeute reichlicher vorhanden ist, als bei höherer Stromdichte.

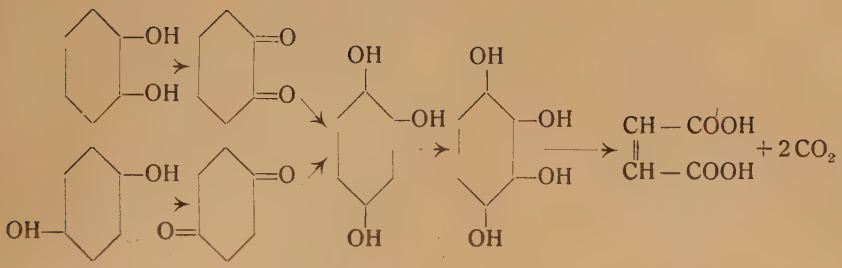
Eine Veränderung des Verhältnisses des Isomeren Brenzcatechin-Hydrochinon mit veränderter Stromdichte ist kaum anzunehmen; die Potentialwerte der Tabelle 9 verlaufen fast paralell.

II. Aufklärung über den Reaktionsverlauf der Entstehung der verschiedenen Produkte.

1. Oxydation von Oxyhydrochinon.

F. Fichter und *E. Brunner*[1]) haben nachgewiesen, dass Brenzcatechin und Hydrochinon aus Phenol über die Diphenole entstehen. Aber auch die Dioxybenzole erleiden durch den Strom einen weiteren Angriff, wie die oben erwähnten und beschriebenen Versuche beweisen. Die Bernsteinsäure, die schon *Drechsel* beim Phenol nachwies, entsteht über die beiden Dioxybenzole, Brenzcatechin und Hydrochinon aus Phenol. Es ist also offenbar anzunehmen, dass ein und derselbe Weg bei den beiden Dioxybenzolen eingeschlagen wird. Um diese Hypothese zu prüfen, unterwarf ich das Oxyhydrochinon, das voraussichtlich gemeinsame Produkt der weitern Oxydation von Brenzcatechin und Hydrochinon der Elektrolyse und fand in der Tat Bernsteinsäure. Ihre Bildung dürfte folgendes Schema veranschaulichen:

[1]) Bl. Soc. chim. de France (4) **19**, 281 (1916).



Tetraoxybenzol (Apionol) soll allerdings nach *Einhorn, Cobliner* und *Pfeiffer*[1]) in alkalischer Lösung auffälligerweise keinen Sauerstoff verschlucken!

Buttersäure ist mir bei der Oxyhydrochinonelektrolyse nicht begegnet, sondern an ihrer Stelle Essigsäure und Ameisensäure. Der Unterschied, und zwar ein sehr wesentlicher zwischen den beiden Dioxybenzolen beruht darauf, dass Hydrochinon zuerst p-Chinon gibt, und dieses, sowie das Chinhydron sind *schwer löslich* und sehr beständig, während das primär aus Brenzcatechin entstehende o-Chinon sofort weiter verändert wird.

a) Darstellung von Oxyhydrochinon.

Thiele[2]) gibt dafür folgende Vorschrift:

„150 gr Chinon werden allmählich in 400—500 gr käufliches Essigsäureanhydrid eingetragen, welchem etwa 10 cm^3 konz. Schwefelsäure zugesetzt sind. Das Chinon löst sich unter sehr starker Erwärmung schnell auf. Man hält die Temperatur auf 40—50° und giesst, wenn alles Chinon eingetragen und keine Wärme mehr entwickelt wird, in viel Wasser. Das Oxyhydrochinontriacetat fällt als rasch erstarrendes Oel aus, das mit Wasser nachgewaschen wird. Will man ein reines Produkt haben, so kristallisiert man es aus Aethyl-, besser aus Methylalkohol um.

50 gr Oxyhydrochinontriacetat werden mit 100 cm^3 Aethylalkohol und 10 cm^3 verdünnter Salzsäure eine Stunde lang verseift, wobei alle Essigsäure in Essigester übergeführt wird. Dann dampft man im Vakuum, bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene".

[1]) B. **37,** 119 (1904).
[2]) B. **31,** 1247 (1898).

Beide Operationen, die Verseifung wie die Destillation, habe ich in einem Wasserstoffstrome vorgenommen, wobei ich ein nur schwach dunkelblau gefärbtes Produkt mit rein weissen Kristallen an den Rändern erhielt.

b) Elektrolytische Oxydation von Oxyhydrochinon.

Konzentration: 2,5 gr Oxyhydrochinon auf 120 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure.

Stromdichte: 0,02 Amp./cm^2.

Stromstärke: 1,25 Ampère.

Strommenge: 9,8 Ampèrestunden, die nach folgenden Gleichungen berechnet war:

$$C_6H_3(OH)_3 + 12\,O + 24\,F = 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$
$$C_6H_3(OH)_3 + 6\,O + 12\,F = 6\,CO + 3\,H_2O,$$

wobei 2×126 gr = 36 Farad brauchen,
2,52 gr somit 0,36 Farad = 9,65 Ampèrestunden.

Elektroden: PbO_2-Anode; Pb-Kathode.

Ohne Diaphragma.

Die schwach bräunliche Lösung färbte sich in kurzer Zeit nach Stromdurchgang dunkelblau bis violett, hellte sich aber im Laufe der Elektrolyse allmählich auf, und nach 9,8 Ampèrestunden war sie beinahe farblos. An der Anode trat während der ersten Zeit der Elektrolyse gar keine Gasentwicklung auf; gegen die dritte Stunde bemerkte man vereinzelte Gasbläschen, die sich bis gegen das Ende bedeutend vermehrten. Die vom Bleisulfat befreite Lösung wurde auf 600 cm^3 verdünnt und 500 cm^3 davon abdestilliert. Das Destillat hatte schwach saure und stark reduzierende Eigenschaften, roch hingegen nicht im geringsten nach Buttersäure. Bei der weitern Verarbeitung der kleinen Menge nahm ich den Geruch nach Essigsäure und Ameisensäure wahr.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Teil des Elektrolyten wurde in der üblichen Weise mit Baryumhydroxydlösung versetzt, und so ein Baryumsalz erhalten, das in Wasser schwer löslich war. Es gelang mit Leichtigkeit daraus reine *Bernsteinsäure* vom Sm. 185°, mit allen ihren Reaktionen zu isolieren.

2. Elektrolytische Oxydation von Brenzcatechin mit Trennung der Elektrodenräume.

Die aus Brenzcatechin erhaltene Bernsteinsäure ist nicht ein direktes Oxydationsprodukt, sondern sie bildet sich durch Reduktion primär entstandener Fumar- oder Maleïnsäure. (Schema bei Oxyhydrochinon.) Die folgende Elektrolyse gibt das experimentelle Material zur Stütze für diese Vermutung; zudem zeigt sie, dass die aus Brenzcatechin stammende Buttersäure nur bei Mitwirkung der Kathode entsteht.

Konzentration: 11 gr Brenzcatechin in 120 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure.

Stromdichte: 0,02 Amp./cm^2.

Strommenge: 54,7 Ampèrestunden.

Elektroden: PbO_2-Anode; Pb-Kathode; beide waren durch eine Tonzelle von einander getrennt.

Am Ende der Elektrolyse bot das unangegriffene Brenzcatechin wieder Schwierigkeiten, und ich hatte keine andere Wahl, als nach der früher angegebenen Methode so lange auf dem Wasserbade einzudampfen, bis es vollständig zerstört war. Der Elektrolyt wurde filtriert (Bleisulfat), das Filtrat auf 600 cm^3 verdünnt und 500 cm^3 davon abdestilliert. Das Destillat hatte saure und reduzierende Eigenschaften, besass jedoch nicht die geringste Spur des Geruches der Buttersäure. Die 500 cm^3 Destillat verbrauchten 0,462 cm^3 $^1/_{10}$-n. Lauge zur Neutralisation; es handelte sich vermutlich um Ameisensäure.

Das mit Wasserdämpfen nicht Flüchtige, ergab nach der früher beschriebenen Aufarbeitungsmethode ein Baryumsalz, das in Wasser nicht gerade schwer löslich war. Die Säure daraus reagierte stark sauer (Kongo), hatte reduzierende Eigenschaften und war in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in heissem jedoch leicht. Bei 203° fing sie an zu sublimieren und verkohlte schliesslich. Die Säure erwies sich durch die Analyse als *Fumarsäure,* für welche auch obige Reaktionen genau stimmen.

Analyse:

0,1111 gr Substanz gaben:

CO_2: 0,1681 gr	H_2O: 0,0335 gr
berechnet für $C_4H_4O_4$:	gefunden:
C: 41,37 %	C: 41,27 %
H: 3,47 %	H: 3,38 %

3. Elektrolytische Oxydation der Bernsteinsäure.

Es war noch die Frage zu prüfen, ob möglicherweise aus primär entstandener Bernsteinsäure durch elektrolytische Oxydation, Fumarsäure sich bilden könnte.

Konzentration: 5,9 gr Bernsteinsäure in 120 cm 0,5-n. Schwefelsäure.

Stromdichte: 0,03 Amp./cm^2.

Strommenge: 24,1 Ampèrestunden.

Elektroden: PbO_2-Anode; Pb-Kathode.

a) Ohne Tonzelle.

Der Elektrolyt verbrauchte in den 500 cm^3 abdestillierten Flüssigkeit 17,095 cm^3 $^1/_{10}$-n. Lauge. Die flüchtige Säure wirkte reduzierend und reagierte gegen Lakmus sauer. Nach der Bestimmung des Kations im Baryumsalz (54,15 %) und nach dem Geruche zu schliessen, handelt es sich wieder um eine Mischung von Essigsäure und Ameisensäure.

b) Mit Tonzelle.

In 500 cm^3 Destillat waren 19,37 cm^3 $^1/_{10}$-n. Säure. Das Baryumsalz hatte einen Gehalt von 54,00 % Baryum. Säure, wie Baryumsalz zeigten die nämlichen Eigenschaften wie oben. Im nichtflüchtigen Teil konnte nach dem Herausschaffen der Schwefelsäure nichts, als unverändertes Ausgangsmaterial, gefunden werden.

An eine Bildung der Fumarsäure durch elektrolytische Oxydation von Bernsteinsäure ist nach diesen Versuchen nicht mehr zu denken.

4. Elektrolytische Oxydation von o-Chinon.

Da Oxyhydrochinon keine Buttersäure gibt, so könnte noch ein Produkt zwischen Brenzcatechin und Oxyhydrochinon an der

Buttersäurebildung beteiligt sein, das o-Chinon. Ich habe darum letzteres der Elektrolyse unterworfen ohne Trennung der Elektrodenräume; doch statt Buttersäure erhielt ich unter den flüchtigen Säuren nur die gewöhnlichen Abbauprodukte, die Essigsäure und die Ameisensäure.

a) Darstellung von o-Chinon.[1])

2,5 gr Brenzcatechin wurden in 150 cm^3 reinem Aether gelöst, und nach Zugeben von 10,5 gr Silberoxyd und 8 gr geglühtem Natriumsulfat 10 Minuten auf der Maschine geschüttelt. Es schied sich bald molekulares Silber ab, das nach Beendigung der Reaktion *rasch* abfiltriert wurde. Die ätherische Lösung wurde in eine Kältemischung gestellt, wobei schon nach 30 Minuten die hellroten Kristalle von o-Chinon sich an den Wänden ansetzten. Bei *raschem* Arbeiten und Innehalten möglicht tiefer Temperaturen habe ich bisweilen Kristalle des farblosen o-Chinon erhalten. Ausbeute und Beschaffenheit hängen in hohem Grade von der Temperatur, der Dauer der Operation und der Konzentration des Ausgangsmaterial ab. Ich habe schliesslich 10 Versuche miteinander angesetzt, um einigermassen genügend Material für die Elektrolyse zu bekommen.

b) Elektrolytische Oxydation von o-Chinon.

Konzentration: 4,0 gr o-Chinon in 30 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure.

Stromdichte: 0,02 Amp./cm^2.

Strommenge: 10,5 Ampèrestunden.

PbO_2-Anode; Pb-Kathode.

Ohne Diaphragma.

Aus dem Elektrolyten schieden sich bald humusartige Stoffe ab, die aber im Laufe der Elektrolyse wieder verschwanden. Unter den flüchtigen Säuren zeigte sich Essigsäure und Ameisensäure; Buttersäure konnte nicht nachgewiesen werden. Besonders die Ameisensäure erkannte ich schon während der Elektrolyse ganz deutlich am Geruche.

---

[1]) *Willstätter.* B. **37.** 4744; B. **41.** 2580.

5. Katalytisch-elektrochemische Hydrierung von Brenzcatechin.

Aus den Versuchen 1—4 sieht man, dass die aus Brenzcatechin *ohne* Tonzelle erhaltene Buttersäure nicht aus einem ersten Oxydationsprodukt des Brenzcatechins entstanden ist; denn wäre die erste Stufe Oxyhydrochinon, identisch mit der ersten Stufe aus Hydrochinon, so müsste jenes auch Buttersäure geben; wäre sie aber o-Chinon, so müsste dieses die fragliche Säure geben. So bleibt nur noch die *eine* Möglichkeit: dass nämlich Brenzcatechin zuerst *reduziert* wird, und dass das entstehende Reduktionsprodukt bei der Oxydation Buttersäure gibt.

Um zu erfahren, ob überhaupt ein Angriff von Seite der Kathode stattfindet, und wie gross die Menge des dazu verbrauchten Wasserstoffs ist, habe ich zuerst coulombmetrische Messungen angestellt, in der bekannten Anordnung von *Oettel*[1]), die auf die auf dem Vergleich der Wasserstoffausbeute aus einem, in den Stromkreis eingeschaltenen Knallgascoulombmeter mit derjenigen aus der Kathodenzelle, beruht.

a) Bestimmmung des Wasserstoffverbrauchs an einer präparierten Pb-Kathode.

Konzentration: 2,2 gr Brenzcatechin auf 50 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure.

Stromdichte: 0.02 Amp./cm^2. t = 19°,5.

Der Anolyt bestand aus 0,5-n. Schwefelsäure und war vom Katholyt durch eine Tonzelle getrennt. Um die Diffusion des entwickelten Gases durch die Tonzelle zu verhindern, muss man dafür sorgen, dass die ganze Oberfläche der Tonzelle mit Flüssigkeit bedeckt bleibt.

Die coulombmetrische Messung ergab folgende Werte:

H_2 aus dem Coulombmeter:	80	80	80	80	80	80	80	80	80
H_2 aus der Kathodenzelle:	77,2	77,9	78,5	78,8	79,4	79,8	79,9	79,9	80

Daraus ist ersichtlich, dass im Maximum nicht einmal 3,5 % des Wasserstoffs zur Reduktion verbraucht werden; immerhin geben diese Zahlen eine Bestätigung der quantitativ nachgewiesenen Mengen flüchtiger Säuren, von denen nur ein Bruchteil auf Butter-

[1]) Z. f. Elektrochemie I. 355 (1894).

säure entfällt. In Uebereinstimmung mit jenen Beobachtungen, dass die Buttersäure nur am Anfang der Elektrolyse entsteht, wurde auch Reduktion nur am Anfange konstatiert. Allerdings wird die Wasserstoffausnützung abhängen von der Vorgeschichte der Kathode.

b) Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs an einer platinierten Platinelektrode.

Bei Anwendung einer Bleikathode ist die Stromausbeute sehr schlecht, und ich wandte daher zum Nachweis des Reduktionsvorganges eine platinierte Platinkathode an.

Die Reduktionszelle und das Coulombmeter waren vollkommen identisch gebaut. Sie bestanden aus einem cylinderförmigen Gefäss, gefüllt mit 2-n. Schwefelsäure, in welche ein Platinblech von 10 cm^2 Oberfläche tauchte, als Anode dienend. In dieses Gefäss tauchte eine Tonzelle, welche mit dem Katholyt angefüllt war, — das Coulombmeter mit 2-n. Schwefelsäure, die Kathodenzelle mit dem entsprechenden Elektrolyt — und mit einem durchbohrten Gummistopfen luftdicht verschlossen werden konnte. Durch die eine Bohrung führte der Kontakt zur platinierten Platinkathode, durch die andere ein Glasrohr, das dicht unterhalb des Stopfens endigte, sich aussen zylinderförmig erweiterte, und in der Mitte dieser Erweiterung eine Marke trug. Ueber dieser war ein seitliches Ansatzrohr eingeschmolzen, durch welches das Kathodengas in ein Azotometer entweichen konnte. Die Messröhren der beiden Azotometer waren mit einem Wassermantel umgeben, um die Gleichheit der Temperatur aufrecht zu erhalten und durch hineingesteckte Thermometer zu kontrollieren. Den Abschluss der cylinderförmigen Erweiterung des Glasrohres bildete ein Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein kleines Tropftrichterchen führte, das bis auf den Boden der Tonzelle reichte. Der Tropftrichter war gefüllt mit Kathodenflüssigkeit. Bevor ich die Messung ausführte, füllte ich die Tonzelle ganz mit Katholyt auf, bis zur angegebenen Marke. Das Flüssigkeitsniveau des Anolyts war etwa 1 cm höher als dasjenige des Katholyts, wodurch eine Gasdiffusion von der Kathode zur Anode ausgeschlossen war. Infolge der meistens ungleichen Porosität der Tonzellen ist indess die Gefahr einer Flüssigkeitsdiffusion sehr gross wegen der Elektroendosmose. Dadurch wechseln die Flüssigkeitsniveaus in den beiden Zellen,

es sammelt sich in der einen mehr Gas an als in der anderen, wodurch Fehler entstehen. Füllt man aber vor und nach jeder Messung den Katholyt mit der Reserveflüssigkeit im Tropftrichter bis zur Marke auf, so erhält man fehlerlose Resultate.

Die richtige Funktion dieser Anordnung habe ich geprüft, indem ich in beiden Entwicklungsgefässen denselben Katholyt anwandte, wodurch in beiden Azotometern dasselbe Gasvolumen entstand. Tabelle 11 gibt die gefundenen Werte der Versuche.

Tabelle 11.

Versuch I. Konzentration: Katholyt 4,4 gr Brenzcatechin in 100 cm^3 2-n. H_2SO_4. Anolyt 2-n. H_2SO_4.
Stromdichte: 0,05 Amp./cm^2.
Schlecht platinierte Platinkathode.

H_2 aus Coulombmeter:	10	10	10	10	10	10	10	10
H_2 aus Kathodenzelle:	0	2,4	3,6	5,9	6,8	8,4	9,6	10,0

Versuch II. Konzentration: Katholyt 4,4 gr Brenzcatechin in 100 cm^2 2-n. H_2SO_4. Anolyt 2-n. H_2SO_4.
Stromdichte: 0,05 Amp./cm^2. *Verhältnismässig gut* platinierte Platinkathode.

H_2 aus Coulombmeter:	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
H_2 aus Kathodenzelle:	0	0,6	2,8	3,8	4,6	8,8	13,2	16,8	19,2	20

Versuch III: Konzentration: Katholyt *8,8 gr Brenzcatechin* auf 100 cm^3 2-n. H_2SO_4. Anolyt 2-n. H_2SO_4.
Stromdichte: 0,05 Amp./cm^2. *Verhältnismässig gut platinierte* Platinkathode.

H_2 aus Coulombmeter:	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
H_2 aus Kathodenzelle:	0	0,2	2,6	3,4	4,8	7,8	12,6	13,4	16,6	18,2	19,2	20,0

Versuch IV: Konzentration: Katholyt 4,4 gr Brenzcatechin auf 100 cm^3 2-n. H_2SO_4. Anolyt 2-n. H_2SO_4.
Stromdichte: *0,025* Amp./cm^2. *Gut und dick* platinierte Platinkathode.

H_2 aus Coulombmeter:	35	35	35	35	35	35	35	35	35
H_2 aus Kathodenzelle:	0	0	0	0	0	0	0	0	0,8
	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	1,6	2,8	3,2	3,8	4,6	5,8	7,4	9,5	13,2	16,7

Schlüsse aus Tabelle 11.

Der Wasserstoffverbrauch hängt in hohem Grade ab von der Platinierung. Je frischer und dicker der Platinmohrüberzug ist, desto besser ist die Wasserstoffausnützung; je nach der Platinierung kann man einen sehr guten, oder einen sehr schlechten Effekt erzielen. Auch Stromdichte und Konzentration des Ausgangsmaterials haben einen nicht zu unterschätzenden Einfluss. Bei richtiger Versuchsanordnung ist es demnach möglich, Brenzcatechin elektrolytisch zu reduzieren.

c) Identifizierung des Reduktionsproduktes.

Konzentration: Katholyt 2,2 gr Brenzcatechin auf 50 cm^3 2-n. Schwefelsäure. Von Zeit zu Zeit wurde Schwefelsäure 1:2 zugesetzt zur Wiederherstellung der Leitfähigkeit. Anolyt 2-n. Schwefelsäure. Als Anode diente ein kleines Platinblech, das in eine Tonzelle tauchte, die ihrerseits in einem Glasring hing; als Kathode ein frisch und dick schwarzplatinierter Platintiegel von 58 mm Durchmesser und 60 mm Höhe, dessen benetzte Fläche 68 cm^2 betrug. Stromstärke 0,5 Ampère. Die Strommenge wurde berechnet nach der Gleichung:

$C_6H_4(OH)_2 + 7H + 7F = C_6H_{10}OH + H_2O$ für 110 gr Brenzcatechin zu 11263 Ampèreminuten, für 2,2 gr, somit zu 225,3 Ampèreminuten = 3,75 Ampèrestunden. Angewandt habe ich 4 Ampèrestunden. Die ganze Apparatur war mit Eis umgeben, um die Verflüchtigung des Reduktionsproduktes zu verhindern. An der platinierten Platinkathode waren erst noch ca. $2^1/_2$ Stunden vereinzelte Gasbläschen wahrzunehmen, die sich dann aber allmählich vermehrten. Auf der Oberfläche des Elektrolyten schwammen einzelne Oeltropfen von amylalkoholartigem Geruch.

Nach 8 Stunden unterbrach ich den Strom, trotzdem der Elektrolyt noch starke Brenzcatechinreaktion gab. Es ist nicht vorteilhaft, mehr Strom anzuwenden als 4 Ampèrestunden, trotzdem erst von der sechsten Stunde an lebhafte Gasentwicklung einsetzt, weil mit den Gasbläschen ein bedeutender Teil des entstandenen Produktes zerstäubt wird. Auch verliert der Platinmohrüberzug nach dieser Zeit an Wirksamkeit, und man muss ihn für einen neuen Versuch frisch platinieren.

Der Katholyt wurde auf 600 cm^3 verdünnt, und 500 davon abdestilliert. Es gingen besonders am Anfange reichlich Oeltropfen über. Das Destillat wurde nun mit fester Pottasche ausgesalzen, wobei sich eine bedeutende Oelschicht abschied, die mit reinem Aether aufgenommen wurde. Der Zusatz von Pottasche hat überdies noch den Vorteil, eventuell mit Wasserdämpfen übergegangenes Brenzcatechin beim Extrahieren mit Aether festzuhalten. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb eine wenig bewegliche Flüssigkeit, aus der bei 160°,5 ein farbloses, dickes Oel von brenzlichem Geruche überging, das bei 15°—18° erstarrte, und nach der Analyse als *Cyclohexanol* erkannt wurde. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug aus 11 gr Brenzcatechin d. h. aus 5 Versuchen, 4,6 gr, was auf Grund vorhergehender Gleichung einer Stromausbeute von 46,4 % entspricht.

Analyse:

0,1821 gr Substanz gaben:

CO_2 : 0,4812 gr — H_2O : 0,1946 gr

berechnet für $C_6H_{11}O$: — gefunden:

C : 71,93 % — C : 72,07 %

H : 12,08 % — H : 11,96 %

6. Elektrolytische Oxydation von Cyclohexanol.

Konzentration; 5 gr Cyclohexanol auf 150 cm^3 2-n. Schwefelsäure, Stromdichte 0,02 Amp./cm^2. Elektroden: Pb-Kathode; PbO_2-Anode. Ohne Diaphragma. Strommenge; 24,3 Ampèrestunden.

Im Elektrolyt konnte schon nach 2 Stunden das nach Pfefferminz riechende Cyclohexanon erkannt werden. Der Elektrolyt wurde mit Pottasche alkalisch gemacht und destilliert, wobei das unangegriffene Cyclohexanol und das entstandene Keton mit den Wasserdämpfen übergingen. Aus dem Destillat schied sich mit Phenylhydrazin das dem Cyclohexanon entsprechende Hydrazon ab, das, aus Alkohol umkristallisiert in reinen, feinen Nadeln vom Sm. 43°,5 erhalten wurde.

Den Elektrolyten säuerte ich nun an, und destillierte noch einmal, wobei das Destillat flüchtige Säuren vom Geruche der Buttersäure enthielt. Diese wurde übrigens noch deutlicher erkannt durch Zersetzen des entsprechenden Baryumsalzes mit Schwefelsäure.

Nach den beschriebenen Versuchen ist nun die Bildung der Buttersäure bei der elektrolytischen Oxydation des Phenols und des Brenzcatechins folgendermassen aufzufassen:

1. Phenol wird zu Brenzcatechin oxydiert. 2. Brenzcatechin wird an Bleielektroden mit schlechter, an platinierten Platinelektroden mit guter Ausbeute reduziert zu Cyclohexanol, es gibt also dabei nicht Hexahydrobrenzcatechin, wie bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel *(P. Sabatier* und *A. Mailhe).*[1]) 3. Cyclohexanol wird elektrolytisch zu Cyclohexanon oxydiert; daneben entsteht in kleinen Mengen Buttersäure.

B. Stocker[2]) hat allerdings auch Phenol elektrolytisch zu Cyclohexanol reduziert: doch war dort an Bleikathoden überhaupt kein Effekt zu erzielen, während bei Brenzcatechin nach meinen Messungen die Reduktion auch an Bleielektroden möglich ist. Sie verläuft offenbar leichter, als beim Phenol.

Dass bei dem verwickelten Reaktionsvorgang und bei der geringen Konzentration an Brenzcatechin, die im Verlauf der Elektrolyse des Phenols überhaupt möglich ist, nie erhebliche Mengen der Buttersäure erhalten werden können, ist vollkommen klar.

III. Untersuchung des hochsiedenden Rückstandes.

850 gr Phenol wurden in 4000 cm³ 2-n. Schwefelsäure emulgiert und mit der, nach der Gleichung:

$$2C_6H_5OH + O + 2F = C_{12}H_{10}O_2 + H_2O$$

erfordernden Strommenge elektrolytisch oxydiert. 94 gr Phenol brauchen = 1 Farad = 26,8 Ampèrestunden; 850 gr somit 242,3 Ampèrestunden, angewandt wurden 243,1 Ampèrestunden. Als Anode diente ein zuvor präpariertes Bleigefäss von 19 cm innerem Durchmesser und 19 cm Höhe; als Kathode eine Spirale aus Bleirohr, welche die Kühlung besorgte, in einem Abstande von 2 cm von der Wandung entfernt verlief, und zwecks Isolation in einem Holzgestell befestigt war. Um die Konzentration an Phenol in der Umgebung der Anode immer möglichst hoch zu erhalten, wurde der Elektrolyt kräftig gerührt.

Stromdichte: 0,0025 Amp./cm².

[1]) C. R. **146** 1193 (1908).

[2]) Diss. Basel 1914.

Nach Beendigung der Elektrolyse habe ich das entstandene, schwarzbraune Oel im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, zwecks Entfernung des Bleisulfats mit Alkohol verdünnt, filtriert, Alkohol verdampft und den Rückstand in Vakuum fraktioniert. Die übergehenden Diphenole waren für mich von geringem Interesse. Den nicht destillierbaren und nicht kristallisierbaren Rückstand, vom Gewichte 133 gr, der mit Ausnahme einer geringen Menge verkohlter Substanzen, sich vollständig in Alkohol löste, habe ich nach der von *A. Baeyer* angegebenen Methode, in einem Wasserstoffstrome über Zinkstaub destilliert. Da die Ausbeute bei diesem Verfahren sehr von der Beschaffenheit des Zinkstaubs abhängt, habe ich durch einige Vorversuche das günstigste Mengenverhältnis Substanz-Zinkstaub herausprobiert, und es zu 1 : 20 gefunden. Ich verwandte demgemäss je 5 gr feingepulverte Substanz auf 100 gr Zinkstaub. Hohe Temperatur führt zur Verkohlung: auf alle Fälle ist es vorteilhaft, unter der deutlichen Rotglut zu bleiben. Das Material aus 26 Destillationen bildete ein zähflüssiges, gelbes Oel, das sich leicht in Aether löste, und dessen Menge 3,8 gr betrug (aus 133 gr Ausgangsmaterial!) Um eventuell nicht reduzierte phenolartige Körper zu entfernen, wurde das Oel tüchtig und wiederholt mit Natronlauge durchgeknetet und gekocht, wobei noch 3,1 gr zurückblieben. Unterwirft man das Oel der Destillation mit Wasserdampf, so gehen rein weisse Diphenylkristalle über vom Sm. 71°. Zudem bemerkt man, dass nach ca. 2 Stunden eine klebrige, kristallinische Masse überdestilliert. Etwa die Hälfte des Oeles steckt aber noch im Kolben. Destilliert man weiter, so vermehrt sich diese klebrige Masse in der Vorlage immer mehr, gleichzeitig nimmt der Rückstand im Kolben ein immer dunkleres Aussehen an. Das zähe Destillat wurde in Alkohol gelöst und kristallisiert. Mit der Lupe liessen sich nun Blättchen und Nadeln unterscheiden: die Blättchen waren Diphenyl von Sm. 71°, die Nadeln aber ein anderer Körper von Sm. 85°.

Diese Art der Trennung führte somit nur unvollständig zum Ziele; der grösste Teil des Oeles wurde darum im Vakuum destilliert.

Nach Entfernung des Diphenyls (²/₃ der Menge) destillierte zwischen 200°—250° bei 10 mm Druck, ein gelbes, zähes Oel, das sofort in der Vorlage kristallinisch erstarrte. Geht man mit

der Temperatur höher, so verlangsamt sich die Destillation, bis sie gegen 300° wieder lebhafter wird. Bei dieser Temperatur geht eine zähe-flüssige Masse über, die aber sofort klar, durchsichtig, fest wurde, ein colophoniumartiges Aussehen hatte und sich nur schwer destillieren liess.

Die Fraktion 200°—250° (wobei die Hauptmenge zwischen 245°—250° aufgefangen wurde) ergab bei der Analyse des Rohproduktes folgende Werte:

0,1127 gr Substanz gaben:

CO_2: 0,3801 gr H_2O: 0,0510 gr
C: 91,98 % H: 5,06 %

Beim Aufstreichen auf Tonteller wurden nach längerer Zeit rein weisse Nadeln vom Sm. 85° gewonnen: es ist dies somit der nämliche, schon bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene Körper. Seine Menge war jedoch so gering, dass sie kaum eine Verbrennung erlaubte.

Analyse:

0,0198 gr Substanz gaben:

CO_2: 0,0659 gr H_2O: 0,0110 gr
C: 90,77 % H: 6,22 %

Die Analyse der Fraktion 250°—300° ergab:

0,1501 gr Substanz gaben:

CO_2: 0,4912 gr H_2O: 0,0713 gr
C: 89,25 % H: 5,32 %

Um daraus ein kristallisierbares Produkt zu bekommen, habe ich dieses Harz ebenfalls auf Tonteller gestrichen. Durch fleissiges Kratzen der Masse, und häufiges Abpressen auf frischen Tonteller, blieb nach geraumer Zeit eine weisse, feste Masse zurück, die aus Alkohol umkristallisiert, einen Sm. von 204° bis 205° aufwies. Auch von diesem Körper habe ich nur sehr wenig erhalten.

Analyse:

0,0325 gr Substanz gaben:

CO_2: 0,1062 gr H_2O: 0,0171 gr
C: 89,12 % H: 5,89 %

Diskussion der Ergebnisse:

Aus allen Beobachtungen muss geschlossen werden, dass die Reduktion der hochsiedenden Oxydationsprodukte des Phenols drei Körper geliefert hat:

1. Diphenyl vom Sm. 71°.
2. ein in Nadeln kristallisierter Körper vom Sm. 85°.

Die Analysen ergaben:

C: 90,77 %	89,25 %
H: 6,22 %	5,32 %

Es handelt sich also nicht um einen Kohlenwasserstoff — man hätte an Isodiphenylbenzol[1]) $C_{18}H_{14}$, mit 93,87 % C; 6,13 % H; denken können, dessen Sm. zu 85° angegeben wird —

und bei der Unlöslichkeit in Alkali ist auch ein Phenol ausgeschlossen, nur ein *Phenoläther* ist denkbar. Die Analysenzahlen, so unsicher sie auch sind, weisen auf einen Diphenyläther: $C_{12}H_9$-O-$C_{12}H_9$ = $C_{24}H_{18}O$, dem eine Zusammensetzung mit 89,40 % C, 5,63 % H und 4,97 % O entspricht.

3. ein viel schwerer löslicher und hochschmelzender, in flimmernden Blättchen kristallisierender Körper vom Sm. 204° bis 205°, der dieselbe Zusammensetzung aufweist wie No. 2, also ebenfalls ein Diphenyläther sein dürfte.

Da bisher kein Aether des Diphenyls synthetisch bekannt geworden ist, so kann ein direkter Vergleich der beiden fraglichen Stoffe, mit Körpern sicherer Zusammensetzung nicht durchgeführt werden. Bezüglich ihrer Bildung lässt sich etwa folgendes sagen:

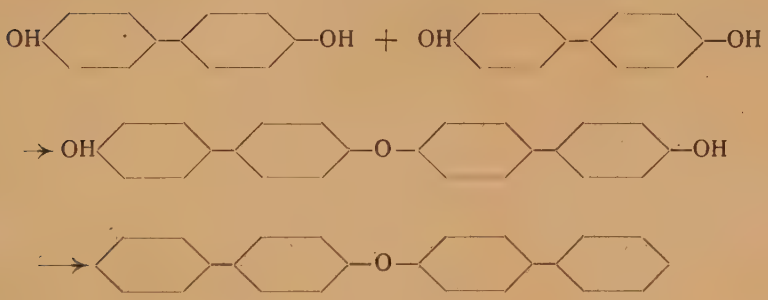
1. *Das Diphenyl* entstammt den, im hochsiedenden Rückstand noch enthaltenen *Diphenolen,* die sämtlich bei der Destil-

[1]) *Schultz.* A. **174** 233; **203** 129.

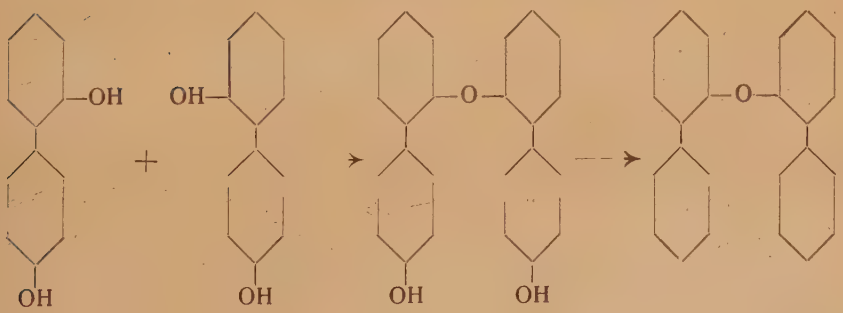
lation mit Zinkstaub, Diphenyl liefern müssen. Zieht man indess in Betracht, dass die destillierbaren Diphenole, auch das 4-4'-Diphenol eigentlich aus dem hochsiedenden Rückstand entfernt waren, so gelangt man zur Hypothese, dass in dem Rückstand auch das von *Barth* und *Schreder*[2]) entdeckte *Bihydrochinon* enthalten ist, dessen Schmelzpunkt schon so hoch liegt (237°), dass der Siedepunkt vermutlich über der von mir innegehaltenen Grenze sich befindet.

2. Die offenbar isomeren Diphenyläther können 3 Formeln entsprechen, je nachdem die Aetherbildung eingetreten ist:

a) aus zwei Molekeln 4-4'-Diphenol:

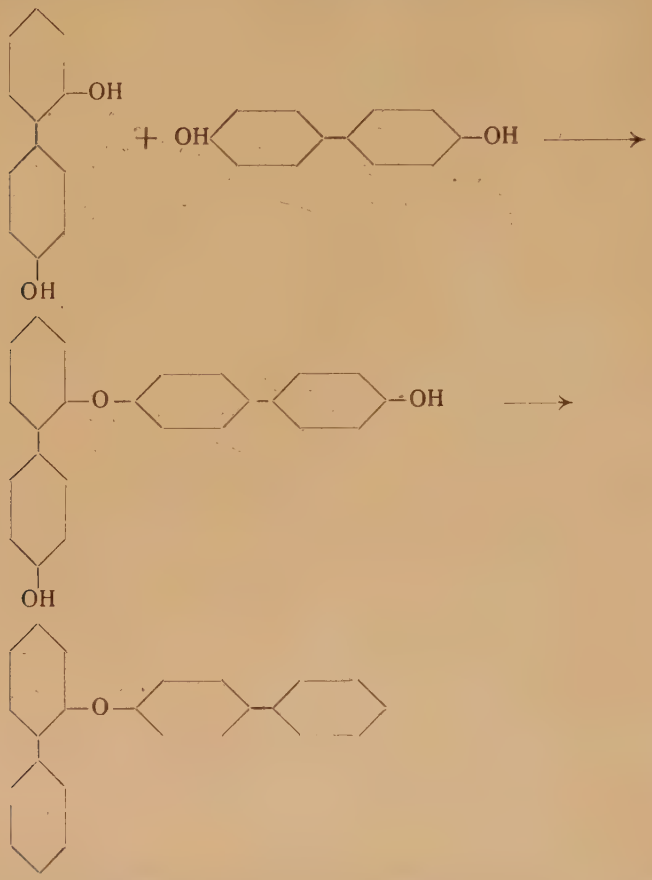


b) aus zwei Molekeln 2-4'-Diphenol:



[2]) M. **5.** 600. (1885).

c) aus je einer Molekel 4-4'-Diphenol und 2-4'-Diphenol:



Eine weitere Aufklärung über diese Möglichkeiten ist zur Zeit ausgeschlossen. Aber ich habe durch diese Versuche wenigstens zeigen können, nach welcher Richtung die weitere Kondensation bei der elektrolytischen Oxydation des Phenols verläuft, wodurch eine bisherige Lücke ausgefüllt wird.

IV. Elektrochemische Oxydation von Phenol unter anderen Bedingungen.

Aus den Potentialmessungen ergibt sich, dass Phenol in neutraler Lösung etwas leichter angreifbar ist, als in saurer, und

in alkalischer bedeutend leichter. Das ist nun nicht eben günstig für die elektrochemische Oxydation, weil tiefgreifende Zerstörung einsetzt. Immerhin sind auch hier die Möglichkeiten zur Bildung wohl charakterisierbaren Stoffe vorhanden.

a) In neutraler Lösung.

58 gr Phenol wurden in 1500 cm^3 1-n. Kaliumsulfatlösung gelöst, d. h. ca. die maximale Menge, die sich bei 15° auflöste, so dass der Elektrolyt eine klare Lösung bildete.

Stromdichte: 0,02 Amp./cm^2.

Strommenge: 16,8 Ampèrestunden.

Als Anode verwandte ich einen Bleitopf von 9,5 cm innerem Durchmesser und 19 cm Höhe; als Kathode die in vorhergehendem Versuche beschriebene Bleispirale. Während der Elektrolyse wurde die Lösung mit einem Rührer tüchtig durchgemischt.

Bei der Aufarbeitung folgte ich im Allgemeinen den Angaben von *E. Brunner,* und konnte auch sämtliche von ihm charakterisierten Produkte isolieren. Die Ausbeute an Diphenolen war jedoch in diesem Versuche, in neutraler Lösung, sehr schlecht. Aus den 58 gr Phenol bildeten sich nur etwa 2 gr Oel, trotzdem die gleiche Strommenge angewandt wurde wie bei der Elektrolyse in saurer Lösung.

Man kann aus dieser Tatsache den theoretischen Schluss ziehen, dass der anodische Sauerstoff immer dieselben Produkte liefert, welche Zusammensetzung auch der Elektrolyt haben mag; dass aber in quantitativer Hinsicht bedeutende Verschiebungen möglich sind.

Bezüglich des Nachweises der vermutlichen Hydrochinonschwefelsäure ergab ein besonderer Versuch von 94 gr Phenol, dass sehr wenig des fraglichen Stoffes entsteht, so dass grosse Mengen von Phenol, und viel Zeit erforderlich wären, um die Natur des von *Drechsel* für Phenylschwefelsäure angegebenen Stoffes durch *Analysen* endgültig zu entscheiden.

b) In alkalischer Lösung.

Eine Elektrolyse von Phenol in alkalischer Lösung bei Anwendung von Kohlenelektroden haben schon *Bartoli* und *Papa-*

togli[1]) ausgeführt, und als Produkte höchst komplizierte Stoffe, wie $C_{65}H_{48}O_{22}$ etc. beschrieben. Ich habe nun versucht, Phenol in alkalischer Lösung zu oxydieren bei Anwendung einer *Quecksilberanode* und einer Eisenkathode, mit Trennung der Elektrodenräume, in der Absicht, auf diesem Wege die Mecurierungsprodukte von *Dimroth*[2]) elektrochemisch darzustellen. Ich benützte folgende Apparatur:

Der Boden eines cylinderförmigen Gefässes war mit einer 2 cm hohen Schicht reinen Quecksilbers von 150 gr bedeckt; 3 cm oberhalb der Quecksilberschicht befand sich der Boden einer Tonzelle, welche eine Eisenblechkathode in 1-n. Natronlauge enthielt, und im Elektrolysiergefässe eine excentrische Stellung einnahm. Den Kontakt zur Quecksilberfläche besorgte ein, in einem Glasröhrchen verlaufender Eisendraht. Ein Rührer, dessen Flügel die Quecksilberoberfläche schwach streifte, bewirkte, dass das sich bildende Quecksilberoxyd, sowie die entstandenen Mercurierungsprodukte von der Quecksilberoberfläche in die Flüssigkeit gewirbelt wurden, so dass dem Strome stets eine reine Quecksilberoberfläche dargeboten wurde. Das Rühren ist unerlässliche Bedingung, ansonst der Strom bald unterbrochen würde, infolge der auf der Anode sich ansammelnden Produkte.

Konzentration: 30 gr Phenol auf 150 cm^3 1-n. Natronlauge. Da manchmal im Elektrolyten, besonders bei mangelhafter Rührung, ein grosser Widerstand entstand, und demzufolge eine Temperaturerhöhung, wurde von aussen mit laufendem Brunnenwasser gekühlt.

Stromdichte: 0,02 Amp./cm^2. Stromstärke: 0,5 Ampère.

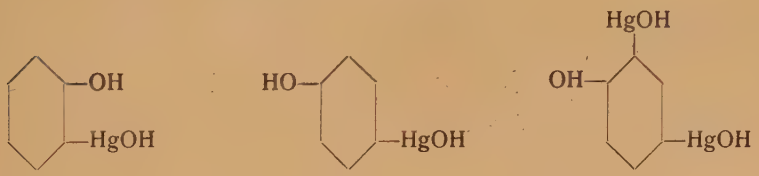
Die Strommenge wurde so berechnet, dass etwa $^2/_3$ des angewandten Phenols eine einfache Mercurierung durch das entstehende Quecksilberoxyd und $^1/_3$ eine doppelte Mercurierung erleiden musste, somit für 30 gr Phenol 22,8 Ampèrestunden.

Bald nach Stromdurchgang färbte sich der Elektrolyt gelblich bis braun, und von der Anode wurden durch den Rührer gelbbraune Teilchen in den Elektrolyten geschleudert; ausserdem zeigten sich vereinzelte Gasbläschen. Die Suspension im Elektrolyten vermehrte sich stark, und nahm allmählich eine graue Farbe

[1]) Gaz. chim. **14**, 103.
[2]) B. **31**, 2154 (1898); **32**, 758 (1899); **35**, 2853 (1908).

an. Elektrolysiert man auf diese Weise etwa 8 Stunden, so ist das angewandte Quecksilber derart mit den unlöslichen Produkten vermischt, dass es nicht mehr leitet. Ich filtrierte daher ab, erneuerte das Quecksilber, und setzte die Elektrolyse fort. Diese Operation wiederholte ich während der Dauer der Elektrolyse fünf mal. Aus dem Quecksilberschlamm wurden die mercurierten Phenole mit Natronlauge herausgeholt, und mit dem klaren, bräunlich gefärbten Elektrolyten vereinigt. Durch Versetzen mit Kochsalz und Eisessig entstand ein dicker, amorpher Niederschlag im Gewichte von 19,2 gr. Das Produkt löste sich in Alkali, entfärbte eine ätherische Jodlösung und gab beim Kochen mit Salzsäure einen deutlichen Phenolgeruch.

Nach diesen Eigenschaften handelt es sich nur um das Gemisch der drei von *Dimroth* durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Phenol erhaltenen Produkte.



Im Elektrolyten befanden sich die Natriumsalze der angegebenen Quecksilberverbindungen, welche durch Kochsalz und Eisessig in die Chloride verwandelt wurden.

Das o-*Oxyphenylmercurichlorid* wurde durch Extraktion mit kaltem Alkohol und durch Umkrstiallisieren aus Wasser als kleine, weisse Nadeln vom Sm. 152°,5 erhalten. Ausbeute an Rohprodukt: 9,4 gr.

Analyse:

0,1425 gr Substanz gaben: 0,1010 gr HgS

berechnet für C_6H_5OClHg:	gefunden:
Hg: 60,88 %	Hg: 61,10 %

Das p-*Oxyphenylmercurichlorid* wurde dem Rückstand im Soxlethapparat mit Alkohol entzogen und aus Aceton umkristallisiert, wodurch ein weisses Produkt vom Sm 223°,5 erhalten wurde. Ausbeute an Rohprodukt: 6,7 gr.

Analyse:

0,1313 gr Substanz wurden in Natronlauge gelöst und mit Schwefelammonium gefällt, und gaben: 0,0928 gr HgS

berechnet für C_6H_5OClHg:	gefunden:
Hg: 60,88 %	Hg: 60,93 %

Der, nach Extraktion mit Alkohol bleibende Rückstand, löste sich nicht mehr und schmolz auch nicht mehr, sondern verkohlte bei ca. 260°. Es kann sich nur um das Oxyphenyldimercurichlorid handeln.

Wendet man bei der Elektrolyse kein Diaphragma an, so bekommt man aus 30 gr Phenol nur etwa 0,9 gr rohe Mercurierungsprodukte, während bei Trennung der Elektrodenräume, 19,2 gr erhalten wurden; denn die mercurierten Phenole werden durch den kathodischen Wasserstoff immer wieder zu Phenol und Quecksilber reduziert. Auch *Dimroth* erkannte bei seinen synthetisch dargestellten Verbindungen, dass sie durch saure Reduktionsmittel leicht in den organischen und anorganischen Teil gespalten werden können.

V. Elektrochemische Oxydation von Phenolhomologen.

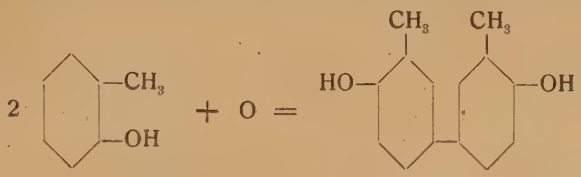
F. Fichter und *R. Stocker*[1]) haben bei der Elektrolyse des o- und p-Kresols, Hydrochinon, Toluhydrochinon und Phenol bekommen. Es lag nun die Vermutung nahe, dass diese Produkte nicht direkt aus den Kresolen entstehen, sondern dass auch hier, wie beim Phenol entsprechende mehrkernige Zwischenprodukte auftreten, die aber nur bei Innehalten geringer Stromdichte, hoher Konzentration des Ausgangsmaterials und kleiner Strommenge, gefasst werden können. Meine Aufgabe bestand also darin, den Verlauf der elektrochemischen Oxydation von o- und p-Kresol mit Gleichstrom und ohne Diaphragma genauer aufzuklären.

1. Elektrolytische Oxydation von o-Kresol.

Konzentration: 540 gr o-Kresol auf 2500 cm^3 1-n. Schwefelsäure.

[1]) B **47**, 2003 (1914).

Stromdichte: 0,0025 Amp./cm².
Stromstärke: 3,2 Ampère.
Strommenge: 135,3 Ampèrestunden, entsprechend der Gleichung:



wobei 1 Mol = 108 gr o-Kresol 1 Farad = 26,8 Ampèrestunden braucht, 540 gr somit 134 Ampèrestunden.

Als Elektroden verwandte ich den im Abschnitt „III" beschriebenen Bleitopf mit Bleispirale und Rührer.

Der Elektrolyt färbte sich bald bräunlich, und es schied sich auf seiner Oberfläche eine schwarzbraune Oelschicht ab, die sich im Laufe der Elektrolyse ganz bedeutend vermehrte; auch eine schwache Gasentwicklung konnte beobachtet werden. Nach Beendigung des Stromdurchganges trennte ich das Oel von der wässrigen Schicht im Scheidetrichter:

a) Aufarbeitung der wässrigen Schicht:

Diese wurde zwecks Reduktion des durch den kathodischen Wasserstoff nicht angegriffenen Toluchinons mit Schwefeldioxyd behandelt, und das angegriffene Kresol mit Wasserdämpfen entfernt. Die zurückbleibende Lösung zog ich gründlich mit Aether aus, und bekam, nach dem Abdestillieren des Aethers eine braune Schmiere. Diese strich ich auf Tonteller, wodurch eine feste, braune Masse erhalten wurde, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol, weisse schuppige Blättchen vom Sm. 124° gab; mit Eisenchlorid gekocht, zeigten diese deutlichen Chinongeruch. Die Substanz erwies sich dadurch als *Toluhydrochinon*, was durch den konstanten Mischschmelzpunkt mit reinem Toluhydrochinon sich bestätigte.

b) Aufarbeitung des Oeles.

Dieses wurde zur Entfernung der Schwefelsäure so lange mit Wasser gewaschen, bis keine saure Reaktion gegen Kongopapier mehr auftrat; dann verdünnte ich das Oel mit Alkohol, filtrierte vom beigemengten Bleisulfat ab, und unterwarf das klare Oel,

nach dem Abdampfen des Lösungsmittels der Destillation im Vakuum. Die Ausbeute an Oel betrug 230 gr.

In den Vorlauf gingen hauptsächlich Wasser und o-Kresol, bei 75° und 9 mm Druck destillierte dann reines o-Kresol über, das sich in der Vorlage bei Wasserkühlung, fest, kristallisiert ausschied (99 gr). Bei steigender Temperatur ging wenig Substanz über, bis die Destillation von 165° ab wieder lebhafter wurde und zunächst ein zähflüssiges Oel ergab, dessen Menge 69 gr betrug. Bei 230° und 9 mm Druck ging dann eine konstant siedende, schwach gelblich gefärbte Fraktion über, die in der Vorlage sofort kristallinisch erstarrte, und 29 gr wog. Geht man mit der Temperatur höher, so destilliert bei 295°—302° sehr langsam eine hellbraune, amorphe Masse, die wie eingetrocknetes Kirschbaumharz aussah und 4,5 gr wog. Im Kolben hinterblieb ein schwarzer, spröder Rückstand, der sich nicht mehr destillieren liess, der sich indess grösstenteils in Alkali löste, und somit noch Phenolcharakter hatte. Seine Menge betrug nur 28,5 gr, oder $^1/_4$ des Ganzen, war also vergleichsweise viel geringer als beim Phenol, wo fast $^4/_5$ undestillierbar zurückbleiben. Es ist dies dem Umstand zuzuschreiben, dass die Möglichkeit zur Kondensation mehrerer Kerne bei den Kresolen viel geringer ist, als beim Phenol.

c) Identifizierung der Produkte.

Der feste, bei 230° und 9 mm Druck übergehende Körper, der in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist, wurde aus Toluol umkristallisiert und ergab reine Kristalle vom Sm 161°. Im Wasser ist er schwer löslich; die wässrige Lösung hat reduzierende Eigenschaften; Ferrichlorid erzeugt einen grasgrünen, flockigen Niederschlag; rohe, konz. Schwefelsäure färbt den Körper blaugrün.

Nach diesen Eigenschaften kann es sich nur um das, von *Geuther* und *Hobbs*[1]) beschriebene o-*Dikresol* handeln, welches jene Autoren aus o-Tolidin über das Teterazoditolylchlorid erhielten. Der Schmelzpunkt wird von *Genther* zu 160°—161°, von *Hobbs* zu 157° angegeben.

[1]) B. **21**, 749; 1067.

Analyse:
0,1623 gr Substanz gaben:

CO_2 : 0,4688 gr	H_2O : 0,0982 gr
berechnet für $C_{14}H_4O_2$	gefunden:
C : 78,51 %	C : 78,78 %
H : 6,54 %	H : 6,77 %

Das zähflüssige Oel, das zwischen 75° und 230° überging, bestand aus einer Mischung von o-Dikresol und o-Kresol. Die Gesamtausbeute an Rohdikresol ergab sich zu 32,5 gr, was einer Stromausbeute von 6,1 % entspricht.

Aus dem Harz der Fraktion 295°—302° konnte ich nichts Kristallinisches erhalten.

d) o-Dikresoldiacetat.

Zum Nachweis, dass der Körper von Sm. 161° wirklich das o-Dikresol, und nicht etwa ein isomerer Aether ist, wurde er zum Nachweis der Zahl seiner Hydroxylgruppen acetyliert.

2,14 gr o-Dikresol wurden mit 4 gr Essigsäureanhydrid und 1 gr geschmolzenem Natriumacetat, 15 Minuten auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, und das Ganze in 150 cm^3 Eiswasser gegossen, wobei sich eine ölige Masse abschied, die aber bald fest und kristallinisch wurde. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser, wurde das Produkt aus Alkohol umkristallisiert, und schmolz dann bei 135°,5. Die Ausbeute war sehr gut, ca. 94 % der Theorie;

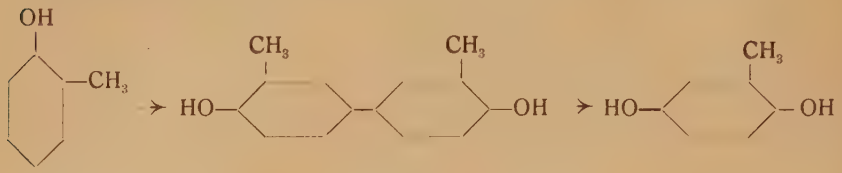
Analyse:
0,1717 gr Substanz gaben:

CO_2 : 0,4554 gr	H_2O : 0,0908 gr
berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$:	gefunden:
C : 72,46 %	C : 72,33 %
H : 6,08 %	H : 5,92 %

Es liegt somit das, schon von *Hobbs*[1]) dargestellte Diacetat des o-Dikresols vor, von der Formel:

[1]) B **21**, 1067.

Die elektrolytische Oxydation von o-Kresol verläuft demnach entsprechend dem Schema:



2. Elektrolytische Oxydation von p-Kresol.

Der Versuch entsprach nach Anordnung und Verlauf vollkommen dem mit o-Kresol angestellten.

a) Aufarbeitung der wässrigen Schicht.

Nach Behandlung mit Schwefeldioxyd wurde das überschüssige p-Kresol mit Wasserdämpfen entfernt und die zurückbleibende Lösung mit Aether gründlich extrahiert. Es hinterblieb, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, eine schwarzbraune Masse, die ich mit Benzol auskochte. Die Benzollösung schied nach dem Einengen und Abkühlen, Kristalle aus, welche beim nochmaligen Umkristallisieren als rein weisse, schuppige Blättchen von Sm. 123°,5 erhalten wurden. Ferrichlorid ergab beim Erwärmen deutlichen Chinongeruch; mit Natronlauge entsteht eine blaugrüne Färbung, die aber schnell in braun umschlägt; Chlorkalk erzeugt ebenfalls eine blaugrüne Färbung, die als eine typische Reaktion auf Toluhydrochinon gilt. Es konnte sich daher nur um *Toluhydrochinon* handeln, was sich auch durch die Analyse bestätigte. Ausbeute 3,2 gr.

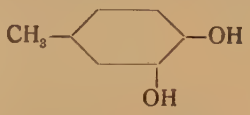
Analyse:

0,1512 gr Substanz gaben:

CO_2 : 0,3748 gr	H_2O : 0,0864 gr
berechnet für $C_7H_8O_2$:	gefunden:
C : 67,74%	C : 67,60%
H : 6,45%	H : 6,39%

Das Filtrat von Toluhydrochinon hinterliess beim Eindampfen einen dunklen Rückstand, der im Wasser leicht löslich war, und noch bei ziemlich grosser Verdünnung, mit Ferrichlorid eine grüne Farbreaktion gab, die mit Alkali in ein deutliches Rotbraun um-

schlug; Bleiacetat erzeugt in der wässrigen Lösung eine amorphe Fällung; auch hat die Substanz stark reduzierende Eigenschaften. Nach diesen Reaktionen dürfte *Homobrenzcatechin* vorliegen.



Leider gelang es mir nicht, dieses in Kristallen zu fassen. Die Bildung von Homobrenzcatechin durch Oxydation von p-Kresol mit Hilfe von Kaliumpersulfat, wurde durch ein Patent von *Schering*[1]) geschützt. Allerdings ist dasselbe schon zwei Jahre später erloschen, wohl infolge der schlechten Ausbeute.

Der mit Benzol ausgekochte, schwarze Rückstand gab beim Kochen mit Ferrichlorid immer noch deutlichen Chinongeruch, und löste sich leicht im Wasser; diese Lösung gab mit Bleiacetat und Ammoniak eine Fällung. Ich erkannte darin das schon von *Stocker* nachgewiesene *Hydrochinon* vom Sm 169°.

Die Entstehung von Toluhydrochinon aus p-Kresol wird verständlich durch die Annahme, das verwendete p-Kresol sei durch kleine Mengen von m-Kresol verunreinigt gewesen. In der Tat erlaubte die ausgezeichnete Methode von *F. Raschig*[2]) die auf der Schwerlöslichkeit des Trinitro-m-Kresols vom Sm 107° fusst, den Nachweis der Gegenwart von m-Kresol zu führen.

b) Aufarbeitung des Oeles.

Zwecks Entfernung der Schwefelsäure wurde das Oel mit Wasser gewaschen, mit Alkohol aufgenommen, vom Bleisulfat abfiltriert, der Alkohol verdampft, und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. (330 gr.)

In den Vorlauf gingen Wasser und viel p-Kresol; von der zurückbleibenden 168,6 gr destillierte bei 190°—205° und 10 mm Druck etwa 1/3 (61,3 gr) als gelbes Oel, das in der Vorlage bald durchscheinend, fest wurde. Fängt man nun den bei 200° konstant siedenden Teil auf, so erstarrt die übergehende Flüssigkeit sofort kristallinisch. Die Destillation nimmt von 205° an stark ab, bis sie gänzlich aufhört. Plötzlich jedoch, bei 295° Badetemperatur

[1]) D. R. P. 81298; Friedländer IV 121.
[2]) Z. angew. Ch. **1900** 759; C **1900** II 783.

schnellt das Thermometer wieder in die Höhe, und es destilliert bei 261° eine bräunlich-gelbe Masse über, die in der Vorlage fest wurde und der Konsistenz, wie dem Aussehen nach an eingetrocknetes Tannenharz erinnerte. Sie wurde zwischen 261° und 270° aufgefangen und betrug 39,3 gr. Geht man mit der Temperatur noch höher, bis zu 360° Badetemperatur, so geht nichts mehr über, und der Rückstand im Destillierkolben (68,0 gr) wurde allmählich fest; dieser löste sich dann immer noch in Alkali und auch in Alkohol, Aether und Benzol, in Aceton ist er glatt löslich und die Lösung fluoresziert stark. Es wird sich auch hier, wie bei seinen Isomeren und beim Phenol, um hochsiedende Aether handeln, deren Natur man nur wieder durch eine Zinkstaubdestillation nachweisen könnte.

c) Identifizierung der Produkte.

Der Körper vom Siedepunkt 200° unter 10 mm Druck habe ich aus Toluol, und nachher aus Benzol umkristallisiert, und rein weisse, viereckige Kristalle erhalten vom Sm. 153° — 153°,5, die sich als p-*Dikresol* erwiesen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 49,4 gr, was einer Stromausbeute von 9,3 %, und einer Stoffausbeute von 9,2 % entspricht.

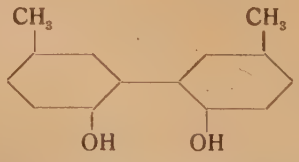
Analyse:

0,1425 gr Substanz gaben:

CO_2: 0,4098 gr H_2O: 0,0826 gr

berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$:	gefunden:
C: 78,51 %	C: 78,43 %
H: 6,54 %	H: 6,48 %

Helle[1]) hat diesen Körper schon bekommen, aus Ditolyldisulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat und Natronhydrat.



Er gab den Schmelzpunkt zu 143° an, also 10° tiefer. Nähere Angaben über das 3-Dimethyl-biphenyl-diol (6) findet man in der

[1]) **A 270,** 366.

Literatur nicht; ebensowenig ist das entsprechende Acetylderivat bekannt, das ich zur bessern Charakterisierung des p-Dikresols darstellte. Ich befolgte die beim o-Dikresoldiacetat angegebene Methode, kristallisierte das Rohprodukt aus wässrigem Alkohol um, und erhielt es in rein weissen Nadeln, die sich farnkrautartig aneinanderreihten und glatt bei 88° schmolzen. Das p-Dikresoldiacetat ist in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Chloroform sehr leicht löslich, schwer jedoch in Wasser.

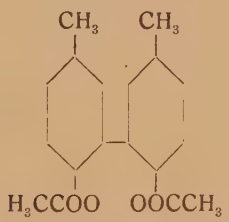
Analyse:

0,1560 gr Substanz gaben:

CO_2: 0,4141 gr H_2O: 0,0822 gr

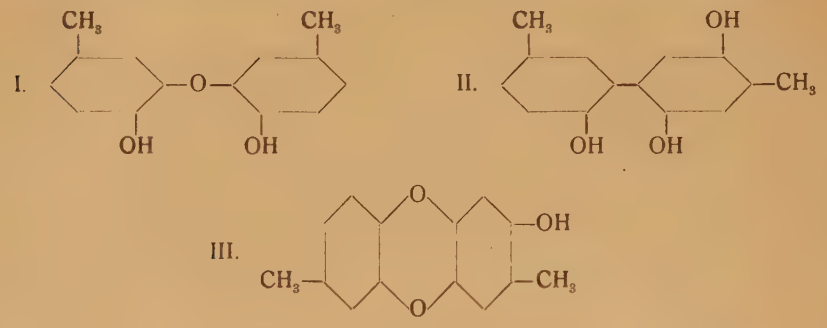
berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$:	gefunden:
C: 72,46 %	C: 72,40 %
H: 6,08 %	H: 5,90 %

Es dürfte somit bewiesen sein, dass auch das p-Kresol, wie das o-Kresol das entsprechende Dikresol liefert, was sich zudem eindeutig bestätigte durch das Acetylderivat von der Formel:



Der bei 261°—270° überdestillierende Anteil löste sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol, und ebenfalls in Alkali. Die beste Methode, um den Stoff kristallisiert zu erhalten, besteht darin, dass man ihn in möglichst wenig, heissem Xylol löst; beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann eine feste, klebrige Masse ab, die nach dem Trocknen auf einem Tonteller, ein bräunliches, festes Produkt zurückliess. Das günstigste Kristallisationsmittel ist wässriger Alkohol, der jedoch nur bei ganz bestimmtem Verhältnis, Kristalle liefert. Man löst die Substanz in der fünffachen Menge Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade, bis zum Sieden, und gibt Wasser zu, bis gerade eine schwache Trübung entsteht. Ein Zuviel veranlasst Ausscheidung öliger Produkte. Der reine Körper bildet sehr schöne, glänzende Blättchen vom Sm. 196°. Ausbeute an Rohprodukt: 2,3 gr.

Nach der Analyse enthält der Körper mehr Sauerstoff, als ein Dikresol; es kann sich nur um folgende Produkte handeln:



Den Körper der Formel I, könnte man sich entstanden denken aus zwei Molekeln Homobrenzcatechin durch Anhydrisierung; den zweiten durch Kupplung einer Toluhydrochinonmit einer p-Kresolmolekel; den dritten endlich durch ätherartige Bindung einer Homobrenzcatechinmolekel mit einem Trioxytoluol.

Analysen:

I. 0,1242 gr Substanz gaben: CO_2: 0,3322 gr; H_2O: 0,0742 gr.
II. 0,1321 gr Substanz gaben: CO_2: 0,3540 gr; H_2O: 0,0743 gr.

I. C: 72,95 % II. C: 73,08 %
H: 6,68 % H: 6,29 %

berechnet für Körper I und II:
C: 73,00 % H: 6,13 %

für Körper III:
C: 73,6 % H: 5,2 %

Um einen näheren Einblick in die Struktur der Verbindung zu bekommen, habe ich sie acetyliert und zwar nach der schon beschriebenen Methode. Das erhaltene Acetat muss man längere Zeit unter Eis aufbewahren, unter öfterm Rühren und Kratzen mit dem Glasstab, sonst wird es nicht fest. Auch beim Umkristallisieren setzt es sich meistens ölig ab, und es gelingt nur mit Mühe, ein reines, kristallisiertes Produkt zu bekommen, da es in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist; das günstigste Lösungsmittel ist Alkohol. Da jedoch die Substanz darin sehr leicht löslich ist, darf man nur wenig Alkohol nehmen, und muss

die Lösung im Vakuumexsikkator verdunsten lassen. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmolzen die kleinen Nädelchen bei 111°—112°.

Analysen:

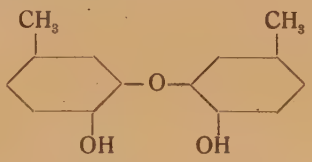
I. 0,1295 gr Substanz gaben: CO_2: 0,3276 gr; H_2O: 0,0677 gr.
II. 0,1301 gr Substanz gaben: CO_2: 0,3296 gr; H_2O: 0,0682 gr.

I. C: 68,99 % II. C: 69,09 %
H: 5,85 % H: 5,85 %

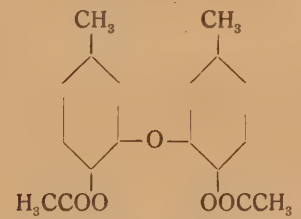
berechnet für die Acetylderivate der angegebenen drei Körper:

I. $C_{18}H_{18}O_5$ C: 68,76 %; H: 5,77 %
II. $C_{20}H_{20}O_6$ C: 67,38 %; H: 5,66 %
III. $C_{16}H_{14}O_4$ C: 71,11 %; H: 5,18 %

Diese Analysen sprechen für die Formel I, eines 1-1'-Dioxy-4-4'-dimethyl-phenyläther,



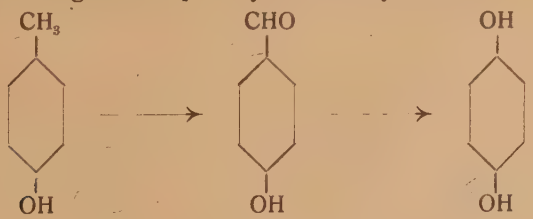
dessen Acetylderivat der Formel:



entsprechen muss. Synthetisch scheint diese Verbindung noch nicht dargestellt zu sein.

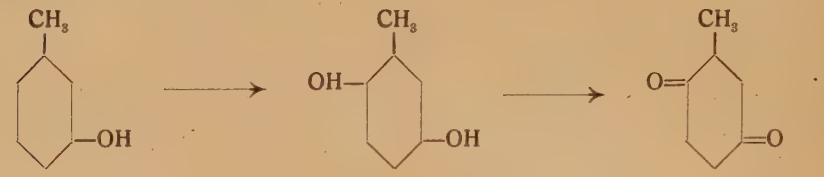
d) Elektrolytische Oxydation von Toluhydrochinon.

Das aus p-Kresol erhaltene Hydrochinon soll nach *Stocker* sich auf dem Wege über p-Oxybenzaldelyd bilden.

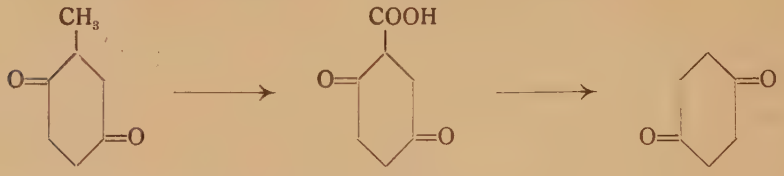


Es scheint mir aber, dass noch eine andere Möglichkeit untersucht werden sollte.

Wenn käufliches p-Kresol sozusagen nie frei ist von m-Kresol, so kann es natürlich aus dem letzteren stets Toluhydrochinon, resp. Toluchinon liefern.



Wird aber Toluchinon weiter oxydiert, so muss die Methylgruppe schliesslich in die Carboxylgruppe übergehen, die dann wegen der Unbeständigkeit einer Chinonkarbonsäure, abfällt.

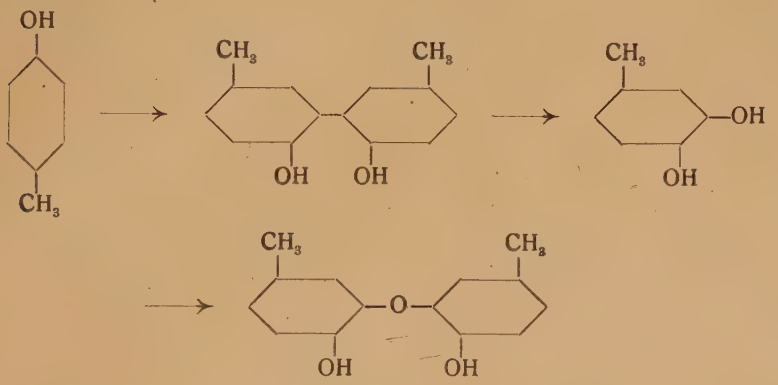


So kann schliesslich Benzochinon, resp. an der Kathode Hydrochinon entstehen.

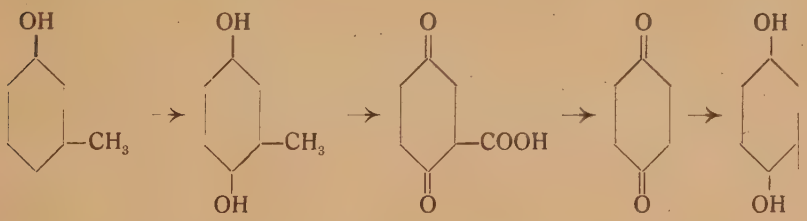
Um diese Möglichkeiten zu prüfen, wurden 0,26 gr Toluhydrochinon in 100 cm^3-n. Schwefelsäure gelöst, und mit einer Stromdichte von 0,02 Amp./cm^2, und einer Strommenge von 5,8 Ampèrestunden anodisch polarisiert.

Der Elektrolyt roch bald nach Chinon, und es trat an der Anode starke Gasentwicklung auf, wobei etwa das Dreifache der berechneten Strommenge durchgesandt wurden. Dann wurde der Elektrolyt, zur Ueberführung der Chinone zu Hydrochinonen mit Schwefeldioxyd behandelt und mit Aether ausgezogen. Aus dem schwarzbraunen Produkte, wurde mit Benzol das Toluhydrochinon entfernt; der Rückstand gab nach dem Umkristallisieren ein weisses Produkt vom Sm. 169°, das mit Ferrichlorid erhitzt, Chinongeruch gab, dessen wässrige Lösung mit Bleiacetat und Ammoniak eine Fällung erzeugte, und sich dadurch als *Hydrochinon* zu erkennen gab.

Die elektrolytische Oxydation des p-*Kresols* verläuft somit nach dem Schema:



Daneben vollzieht sich diejenige des beigemengten m-*Kresols* nach dem Schema:



Die Angaben und Annahmen von *R. Stocker*, der auf die Möglichkeit der Verunreinigung des p-Kresol durch m-Kresol keine Rücksicht nahm, sind also in diesem Punkt zu berichtigen, und zu ergänzen.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die bei der elektrolytischen Oxydation von Phenol entstehenden Mengen Brenzcatechin und Hydrochinon, verhalten sich nahezu wie 1 : 1, wie aus einer grossen Zahl von Versuchen verschiedenster Art gefolgert werden kann.

2. Durch Potentialmessungen wurden die Bedingungen festgestellt, unter denen überhaupt Brenzcatechin neben Hydrochinon bei der elektrolytischen Oxydation des Phenols bestehen kann.

3. Brenzcatechin gibt bei der Elektrolyse *ohne* Diaphragma, Bernsteinsäure und flüchtige Säuren vom Geruche der Buttersäure; *mit* Diaphragma jedoch Fumarsäure und keine Buttersäure.

4. Hydrochinon und Oxyhydrochinon geben ebenfalls Bernsteinsäure, aber keine Buttersäure, sondern Essigsäure und Ameisensäure.

5. Die katalytisch-elektrochemische Hydrierung von Brenzcatechin führt zum Cyclohexanol.

6. Cyclohexanol liefert bei der elektrolytischen Oxydation kleine Mengen Buttersäure, wodurch das eigentümliche Verhalten des Brenzcatechins erklärt ist.

7. Der hochsiedende, nicht kristallisierbare Rückstand von der Phenolelektrolyse besteht zum grossen Teil aus den isomeren Abkömmlingen eines vierkernigen Diphenyläthers.

8. Die Elektrolyse von Phenol in neutraler Lösung liefert dieselben Produkte, wie in saurer Lösung, nur sind die Ausbeuten weniger günstig.

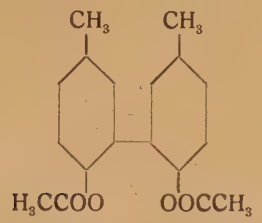
9. Die elektrochemische Mercurierung von Phenol in alkalischer Lösung liefert 3 Produkte: o-Oxyphenylmercurihydroxyd; p-Oxyphenylmercurihydroxyd; o-p-Oxyphenyldimercurihydroxyd.

10. Beim o-Kresol wurde als neues Oxydationsprodukt das o-Dikresol aus dem Oel durch Vakuumdestillation erhalten.

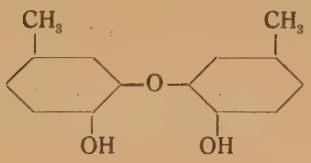
11. p-Kresol liefert bei der elektrolytischen Oxydation: p-Dikresol und einen 1-1'-Dioxy-4-4'-dimethyl-phenyläther, welche aus dem Oel herausdestilliert wurden; daneben finden sich: Toluhydrochinon, Homobrenzcatechin und Hydrochinon, die aus der wässrigen Schicht erhalten wurden.

12. Von den vielen, elektrolytisch dargestellten Oxydationsprodukten sind neu:

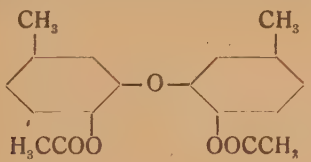
a) p-Dikresoldiacetat.



b) 1-1'-Dioxy-4-4'-dimethyl-phenyläther.



c) 1-1'-Diacethyl-dioxy-4-4'-dimethyl-phenyläther.



Lebenslauf.

Ich, Franz Ackermann, von Knutwil (Luzern), bin geboren zu Sursee den 5. Dezember 1891, als Sohn des Dominik Ackermann, Kaufmann, und dessen Ehefrau Anna, geb. Rüttimann, beide gestorben. In Sursee besuchte ich die Primarschule und während $1^1/_2$ Jahren die Realschule, hierauf das Gymnasium in Schwyz, wo ich im Sommer 1912 die Maturität bestand. Vom 1. September 1912 bis 1. Januar 1913 war ich in der Kursaalapotheke zu Montreux als Lehrling tätig. Ich entschloss mich zum Chemiestudium und wurde im Januar 1913 an hiesiger Universität immatrikuliert.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. F. Fichter im chemischen Institut der Universität Basel ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht ihm für seine Bemühungen, seine Ratschläge und sein Wohlwollen, das er mir stets entgegen gebracht hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: F. Fichter, G. v. Bunge, A. Hagenbach, H. Kreis, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.